

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

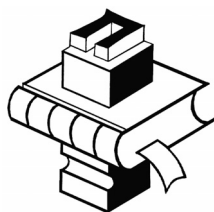
Российская академия архитектуры и строительных наук

---

В.Н. Вернигорова, Е.В. Королев,  
А.И. Еремкин, Ю.А. Соколова

# КОРРОЗИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Монография*



**ПАЛЕОТИП**

Москва

2007

**УДК 691.322:620.183.3**  
**ББК 38.3:34.66**  
**В35**

***Рецензенты:***

*В.Д. Черкасов*, доктор технических наук, профессор;  
*Ю.М. Борисов*, доктор технических наук, профессор

***Авторский коллектив:***

*В.Н. Вернигорова*, доктор химических наук, профессор;  
*Е.В. Королев*, доктор технических наук, профессор, советник РААСН;  
*А.И. Еремкин*, доктор технических наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования РФ, академик МАНЭБ, академик Академии информатизации и образования, советник РААСН;  
*Ю.А. Соколова*, доктор технических наук, профессор, академик РААСН

**Вернигорова В.Н.**

**В35**      Коррозия строительных материалов : Монография / В.Н. Вернигорова, Е.В. Королев, А.И. Еремкин, Ю.А. Соколова. – М. : Издательство «Палеотип», 2007. – 176 с.

**ISBN 978-5-94727-303-8**

Рассмотрены механизмы коррозии металлов и строительных материалов на основе минеральных вяжущих и полимеров; электрохимической коррозии металлических конструкций в атмосфере, почвах и грунтах, в водной среде и под действием блуждающих токов; биологической коррозии металлов, древесины и строительных материалов; коррозии строительных материалов под действием радиации и старение полимеров. Изложены методы защиты металлических, деревянных, бетонных и железобетонных конструкций от коррозии, вызванной различными эксплуатационными факторами.

*Для инженеров, научных работников, аспирантов и студентов технических вузов.*

**УДК 691.322:620.183.3**  
**ББК 38.3:34.66**

**ISBN 978-5-94727-303-8**

- © Российская академия архитектуры и строительных наук, 2007
- © Издательство «Палеотип», 2007
- © Вернигорова В.Н., Королев Е.В., Еремкин А.И., Соколова Ю.А., 2007

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
1. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.....	7
1.1. Механизм коррозии и факторы, влияющие на коррозию.....	7
1.2. Методы защиты от химической газовой коррозии.....	13
2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	16
2.1. Особенности структуры цементного камня и бетона. Влияние структуры на коррозионные процессы.....	16
2.2. Особенности структуры растворов и бетона.....	23
2.3. Вода – физико-химическая среда, контактирующая с бетоном и железобетоном в процессе их эксплуатации.....	26
2.3.1. Структура и свойства воды.....	26
2.3.2. Природные воды. Классификация и свойства.....	47
2.3.3. Промышленные и хозяйственно-бытовые сточные воды. Классификация и краткая характеристика.....	52
2.3.4. Газовоздушная среда. Краткая характеристика.....	55
2.4. Долговечность бетона и классификация химической коррозии.....	56
2.4.1. Щелоче-силикатные реакции.....	57
2.4.2. Процесс расширения.....	59
2.4.3. Щелоче-силикатные реакции в бетонах, приготовленных из композиционных цементов.....	60
2.5. Сульфатная коррозия.....	61
2.6. Сульфат кальция.....	63
2.7. Сульфат магния.....	64
2.8. Композиционные цементы и сульфатостойкость.....	64
2.9. Хлоридная коррозия.....	65
2.10. Углекислотная коррозия.....	66
2.11. Коррозия в морской воде.....	67
2.12. Смешанные формы химической коррозии.....	68
2.13. Влияние свойств бетона и типа цемента на химическую коррозию.....	68
2.14. Физическая коррозия.....	69
2.15. Выщелачивание.....	71
2.16. Огневое повреждение.....	73
3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ.....	74

3.1.	Теория электрохимической коррозии.....	74
3.2.	Атмосферная коррозия металлоконструкций.....	76
3.3.	Методы защиты от атмосферной коррозии.....	81
3.4.	Коррозия в почвах и грунтах.....	81
3.5.	Методы защиты от подземной коррозии.....	91
3.5.1.	Электродренажная защита.....	95
3.5.2.	Протекторная защита.....	97
3.5.3.	Катодная защита внешним током.....	100
3.5.4.	Анодные заземления.....	101
3.6.	Электрохимическая коррозия в водных средах.....	102
3.7.	Методы защиты от коррозии в водной среде.....	107
3.7.1.	Многослойные разнородные покрытия.....	110
3.7.2.	Защита ингибиторами коррозии.....	110
3.8.	Электрохимическая защита в водной среде.....	115
3.9.	Рациональное конструирование.....	117
3.10.	Коррозия арматурной стали в железобетоне.....	117
4.	ОСОБЫЕ ВИДЫ ЛОКАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ.....	122
4.1.	Межкристаллитная коррозия.....	122
4.2.	Щелевая коррозия.....	124
4.3.	Питтинговая коррозия.....	125
4.4.	Контактная коррозия.....	126
4.5.	Коррозия металлов под напряжением.....	127
4.5.1.	Защита металлических конструкций от коррозии под напряжением.....	130
4.6.	Коррозия при ионизирующем излучении.....	131
5.	БИОЛОГИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ.....	135
5.1.	Бактериальная коррозия.....	135
5.2.	Грибная (микологическая) коррозия.....	139
5.3.	Защита металлов от биокоррозии.....	146
5.4.	Микробиологическая коррозия бетонов.....	150
5.5.	Биологическая коррозия деревянных конструкций.....	151
5.6.	Методы защиты деревянных конструкций от биокоррозии.....	161
6.	СТАРЕНИЕ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ.....	163
6.1.	Факторы свойств и факторы состояния полимеров.....	163
6.2.	Методы и средства защиты от старения.....	166
	ЛИТЕРАТУРА.....	169
	КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ .....	171

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Материалы, используемые в строительстве, многообразны по составу, структуре, химическим, физическим и механическим свойствам и назначению. Это, прежде всего, чугунные и стальные строительные конструкции и изделия; армированные и напряженно-армированные железобетонные конструкции и изделия; цветные металлы и сплавы, легированные конструкционные стали и другие. В строительстве используются разнообразные неметаллические композиционные материалы: природные каменные материалы, искусственные каменные изделия на основе минеральных вяжущих, лесные материалы, теплоизоляционные и акустические материалы, битумные и дегтевые вяжущие, асфальтовые и дегтевые бетоны, кровельные, гидроизоляционные и герметизирующие материалы, пластмассы и строительные изделия на их основе, полимербетонные и полимерцементные бетоны, клеи и мастики, лакокрасочные материалы и т.д.

В природе непрерывно протекают процессы преобразования веществ: разрушаются одни горные породы и образуются новые, более устойчивые в данных природных условиях; корродируют черные и цветные металлы, причем разрушаются металлы, которые встречаются в природе не в самородном состоянии, а как соответствующие минералы и руды. На извлечение металлов из руд расходуется большое количество энергии. Эти же металлы переходят в результате разрушения снова в оксиды, сульфаты, карбонаты и другие соединения, в форме которых они встречаются в природе. Разрушаются или стареют пластмассы и изделия на их основе. Не остается инертным к агрессивной окружающей среде и цементный камень бетонных и железобетонных сооружений.

Процесс разрушения материалов называется коррозией. Коррозия протекает под действием воды, переменных температур окружающей среды и загрязняющих веществ, выбрасываемых автотранспортом и промышленными предприятиями в атмосферу, гидросферу и литосферу. Коррозионные процессы всех материалов протекают в направлении образования веществ, более стойких в данных условиях по сравнению с исходными. Поскольку процесс коррозии приводит к регенерации исходных соединений, термодинамически более устойчивых по сравнению с исходными металлами, цементным камнем, полимером, то коррозия протекает самопроизвольно, с уменьшением энергии Гиббса  $\Delta G$ . Поэтому коррозия представляет собой нежелательный и непреднамеренный процесс. Она наносит колоссальный ущерб не только строительному производству, но и всем отраслям промышленного производства. По подсчетам специалистов, безвозвратные потери только металла в мировом масштабе составляют 10...15% от мирового его производства.

Проблема борьбы с коррозией в последнее время приобретает все большее значение. Это обусловлено следующими причинами: возрастанием экономических потерь от коррозии, которые в развитых странах соизмеримы с капитальными вложениями в отдельные отрасли экономики, и уменьшением долговечности и надежности строительных конструкций, изделий, машин и оборудования. Существенное значение проблема борьбы с коррозией приобретает в связи с участвовавшими различного рода техногенными катастрофами, приводящими к большому материальному ущербу, человеческим жертвам, загрязнению окружающей среды. Обрушение крыш общественных зданий и сооружений, разрывы трубопроводов, транспортирующих нефть и газ, коррозионное обрушение оболочек крупных технологических агрегатов создают серьезную угрозу загрязнения окружающей среды, опасность длительного заражения воды, почвы, атмосферы различными вредными химическими веществами, пылью, аэрозолями и радиоактивными элементами.

Особенно интенсивно подвергаются коррозии оборудование нефтегазодобывающих скважин и нефтеперерабатывающих заводов, морские суда и плавучие доки, топливные баки, системы охлаждения и глушители двигателей внутреннего сгорания, оборудование паровых котлов, ракетная техника. К числу наиболее опасных следствий, вызываемых коррозией, относится потеря бетоном или металлом важных эксплуатационных свойств: механической прочности, пластичности, твердости и других свойств.

Таким образом, коррозия создает определенные проблемы в экономическом, социальном и экологическом аспектах. Борьба с коррозией строительных материалов – это борьба за их надежность и долговечность. Несмотря на то, что повлиять на термодинамическую устойчивость металла, бетона не представляется возможным, все же, вскрыв основные закономерности коррозионного процесса, можно оказать существенное влияние на скорость коррозии и затормозить ее.

Различают химическую, электрохимическую и биологическую коррозию. Строительные материалы работают в разных средах: в атмосферных условиях, в почвах и грунтах, в водных солевых средах, в среде микроорганизмов, в среде ионизирующих излучений, при высоких температурах, в органических электропроводящих и неэлектропроводящих средах, под механическим напряжением. Поскольку в строительстве используются материалы разной химической природы и структуры, то коррозия их протекает по разным механизмам. Бетон и железобетон – наиболее распространенные строительные материалы, и поэтому проблема повышения долговечности различных строительных конструкций, зданий и сооружений приобретает особое значение.

Монография подготовлена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МД-694.2006.8.

# 1. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

## 1.1. Механизм коррозии и факторы, влияющие на коррозию

Химическая коррозия металлов (ХК) протекает в сухих газах или жидких неэлектролитах. В большинстве случаев это кислородсодержащие газы: сухой воздух,  $\text{CO}_2$ , сухой водяной пар и чистый кислород, сернистый газ  $\text{SO}_2$  и сероводород  $\text{H}_2\text{S}$ . Химическая коррозия – это самопроизвольное разрушение металлов по законам обычных гетерогенных химических реакций.

Движущей силой ХК является термодинамическая неустойчивость металлов в газовых средах при определенных давлении, температуре, активности газовой среды. Способность металла сопротивляться коррозионному воздействию газа при высоких температурах называется *жаростойкостью*.

Чаще всего поверхность металла окисляется. При температурах 20...25°C на поверхности металла образуются тонкие оксидные пленки, называемые природными. Несмотря на малую толщину – всего 3...10 нм, они обладают очень хорошими защитными свойствами. Эти плотные пленки покрывают поверхность металла сплошным слоем. Кристаллическая решетка таких оксидов подобна решетке металла. При нагреве растет толщина оксида и по мере удаления от поверхности металла его решетка все больше приближается к решетке компактного оксида. Защитные свойства толстых оксидных пленок, образующихся при высоких температурах, определяются способностью оксидного слоя целиком покрывать поверхность металла и проницаемостью самого оксида для ионов металла и кислорода.

Защитные свойства оксидного слоя характеризует коэффициент объема  $\phi$ , равный отношению удельных объемов  $\text{MeO}$  и  $\text{Me}$ . При  $\phi=1\ldots2,5$  оксидный слой является плотным; при  $\phi<1$  образуются рыхлые пленки, не закрывающие доступ кислорода к металлу, а при  $\phi>2,5$  оксидная пленка растрескивается и осыпается под действием напряжений из-за большой разницы удельных объемов оксида и металла.

Защитные свойства плотной оксидной пленки ( $\phi=1\ldots2,5$ ) зависят от диффузионной подвижности ионов металла и кислорода. Недостаток ионов металла или кислорода в узлах решетки оксида, так же как и избыток ионов металла между узлами, занятыми ионами кислорода, ускоряет диффузию и уменьшает защитные свойства оксида. Легирование элементами с большей активностью к кислороду, чем основной металл, сопровождается при окислении накоплением ионов этих элементов в оксидном слое, уменьшением дефектности кристаллической решетки и повышением защитных свойств оксидной пленки. При достаточно высокой концентрации легирующих элементов изменяется кристаллическая решетка оксида. На-

пример, в хромистых сталях, начиная с 13% Cr, вместо оксида FeO образуется шпинель  $\text{MeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$ .

Скорость окисления оценивают по скорости изменения массы металла, ( $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ), или толщины оксидной пленки, ( $\text{мкм}/\text{ч}$ ).

Температурные зависимости скорости окисления металла определяют экспериментально в условиях, максимально приближенных к эксплуатационным (табл. 1.1).

Т а б л и ц а 1 . 1

Жаростойкость некоторых металлов

Металл	Жаростойкость	Характеристика оксида
Mg	Очень плохая	Рыхлые оксиды
Nb, Ta, Mo, W, Ti, Zr	Плохая	Плотные оксиды с плохими защитными свойствами
Cu, Fe, Ni, Co	Удовлетворительная	Плотные оксиды с большой дефектностью
Al, Zn, Sn, Pb, Cr, Mn, Be	Хорошая	Плотные оксиды с хорошими защитными свойствами
Ag, Au, Pt	Отличная	Малое химическое сродство к кислороду

При температурах выше  $450^\circ\text{C}$  магний имеет очень плохую жаростойкость, что связано с образованием рыхлого оксида  $\text{MgO}$ , у которого коэффициент объема  $\varphi=0,79$ . В интервале  $500 \dots 600^\circ\text{C}$  скорость окисления Mg составляет  $0,1 \dots 10 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

Такие металлы, как Nb, Ta, Mo, W, имеют плотные оксиды, но их защитные свойства снижаются при нагреве выше  $550^\circ\text{C}$ . У этих металлов  $\varphi > 2,5$ , поэтому возникают большие напряжения, вызывающие растрескивание оксидов. Оксид молибдена при нагреве испаряется. Оксиды Ti и Zr, образующиеся при нагреве, теряют кислород вследствие его большой растворимости в металле и не защищают от дальнейшего окисления. Это явление называется деградацией оксида. При высоких температурах и длительных выдержках оксид становится рыхлым. Для тугоплавких металлов скорости окисления на воздухе в интервале  $700 \dots 800^\circ\text{C}$  лежат в пределах  $10 \dots 10^3 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

Металлы Cu, Fe, Ni, Co в интервале  $500 \dots 600^\circ\text{C}$  окисляются на воздухе со скоростью от  $10^{-3}$  до  $10^{-1} \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , а в интервале  $700 \dots 800^\circ\text{C}$  – от 0,1 до  $1 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Относительно высокие скорости окисления у этих металлов связывают с большой дефектностью образующихся при нагреве оксидов. В процессе окисления железа и стали на поверхности образуются несколько оксидов, у которых химический состав, кристаллическая структура и защитные свойства различны. Температурная зависимость скорости окисления железа на воздухе отражает изменение состава и структуры образу-



щихся на поверхности оксидов (рис. 1.1). До 560°C окисление идет медленно, так как на поверхности образуются оксиды  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с хорошими защитными свойствами. При дальнейшем нагреве единственным оксидом становится  $\text{FeO}$  с худшими защитными свойствами. Именно поэтому предельно допустимая рабочая температура нагрева чистого железа на воздухе составляет 560°C.

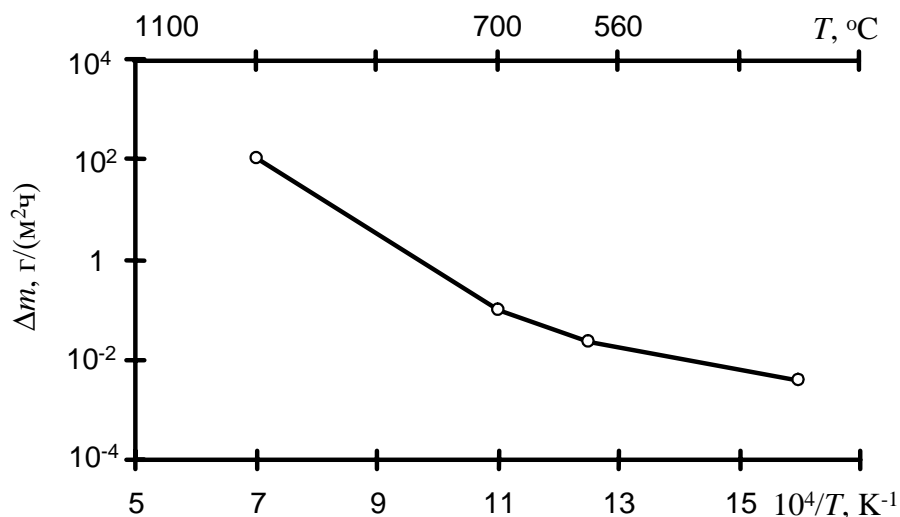


Рис. 1.1. Скорость окисления железа

Металлы Al, Zn, Sn, Pb, Cr, Mn, Be обладают хорошей жаростойкостью. Скорость окисления хрома на воздухе в интервале 400...600°C менее  $10^{-6}$  г/(м²·ч), а в интервале 700...800°C составляет  $10^{-4}$ ... $10^{-3}$  г/(м²·ч).

Механизм процесса химической газовой коррозии сложен и определяется природой металла и образующихся продуктов, а также физико-химическими параметрами газовой среды. На начальных стадиях процесса происходит адсорбция молекул газа на чистой поверхности металла и в дальнейшем на поверхности оксида. В случае адсорбции химически активных газов этот процесс носит необратимый характер. Адсорбция кислорода сопровождается диссоциацией его молекул на атомы. Последующая их ионизация за счет электронов металла происходит при образовании связей  $\text{Me}-\text{O}$ . Образованию пленки оксида предшествует перестройка поверхности атомов металла и структуры пленки адсорбированного кислорода. Эта перестройка облегчается при наличии структурного соответствия между сопрягающимися кристаллографическими плоскостями металла и оксида. В дальнейшем рост пленки происходит за счет миграции или диффузии ионов металла и кислорода сквозь нее.

Кинетическая закономерность химической коррозии металлов определяется толщиной оксидной пленки. Толщина тонких пленок составляет от мономолекулярной до 40 нм. Такие пленки на поверхности металла невидимы. Пленки средней толщины порядка 40...50 нм соизмеримы с длиной

волны видимых световых лучей. Эти пленки видимы благодаря их окраске. Толстые пленки достигают значительных толщин (окалина на стали). При толщинах в несколько десятков нм, когда скорость диффузии ионов мала (низкие температуры), кинетика описывается логарифмической (1.1), обратно-логарифмической (1.2) или параболической (1.3) зависимостями:

$$h_* = h'_{*0} \ln t - C; \quad (1.1)$$

$$\frac{h_{*1}}{h_*} = C' - \ln t; \quad (1.2)$$

$$h_*^2 = 2At, \quad (1.3)$$

где  $h_*$  – толщина оксидной пленки;  $t$  – время;  $h'_{*0}$ ,  $h_{*1}$ ,  $C$ ,  $C'$  – константы.

Рост тонких пленок описывается теорией Кабреры и Мотта. Теория предполагает, что диффузия ионов затруднена, а электроны проходят через тонкий слой оксида за счет либо туннельного эффекта, либо термоионной эмиссии, ионизируя адсорбированный на поверхности оксида кислород. Создающееся в пленке за счет образования катионов на границе «металл – оксид» и анионов на границе «оксид – газ» сильное электрическое поле облегчает перенос ионов. В соответствии с этой теорией:

$$\frac{dh_*}{dt} = \frac{n_i v_i \xi}{h_* v}, \quad (1.4)$$

где  $v_i$  – подвижность ионов;  $v$  – объем оксида, приходящийся на 1 ион металла;  $n_i$  – концентрация межузельных ионов;  $\xi$  – разность потенциалов на внутренней и внешней границах пленки.

Выражение (1.4) описывает параболический закон роста пленки, в котором

$$A = \frac{n_i v_i \xi}{v}.$$

Образование оксида с проводимостью  $p$ -типа ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) по теории Кабреры и Мота описывается уравнением

$$h_*^3 = 3k't, \quad (1.5)$$

где  $k' = \exp[-(\omega_u + u)/kT]$ ;  $\omega_u$  и  $u$  – соответственно энергия образования и активации диффузии катионной вакансии.

При  $h_* < h_{*1}$  ( $h_{*1} = qa\xi/kT$ ;  $q$  – заряд иона;  $a$  – расстояние между соседними междоузлиями) скорость миграции ионов не пропорциональна напряженности поля в оксиде, а лимитирующая стадия процесса – переход металла из кристаллической решетки металла в решетку оксида. Скорость процесса:

$$\frac{dh_*}{d\tau} = B \exp\left(\frac{h_{*1}}{h_*}\right), \quad (1.6)$$

где  $B$  – скорость дрейфа межузельного атома.

Интеграл уравнения (1.6) равен выражению (1.2), которое подтверждается в опытах по окислению Cu, Ta, Ва и других металлов при низких температурах.

Модель образования тонких пленок, развитая Гриммли и Трепнелом, базируется на учете хемосорбции кислорода на границе раздела «пленка – газ». По этой модели ионизация кислорода может происходить не только за счет электронов металла, но и за счет передачи электрона от катиона. Последний при этом повышает свой положительный заряд. Изотермы окисления в этом случае описываются логарифмическим уравнением (скорость окисления лимитируется переносом электронов), или линейной зависимостью (лимитирующие стадии – образование катионных вакансий на границе «оксид *p*-типа – газ», исчезновение катионных вакансий на границе «оксид *p*-типа – металл», образование межузельных катионов на границе «оксид *p*-типа – металл», перенос межузельных катионов в оксид *p*-типа), или кубической функцией (оксид *p*-типа при условии пропорциональности скорости диффузии анионных вакансий и напряженности поля). На кинетические закономерности роста тонких пленок сильное влияние оказывают: тип проводимости, вид зависимости скорости дрейфа ионов или вакансий от напряженности поля, характер лимитирующей стадии процесса (например, образование катионных вакансий на границе «оксид – кислород» или их исчезновение на границе «оксид – металл» и т.д.). Этим объясняется отсутствие единой непротиворечивой теории роста тонких пленок.

Кинетика образования толстых пленок в большинстве случаев описывается уравнением параболического типа:

$$h_*^2 \approx t. \quad (1.7)$$

Закономерность (1.7) установлена Тамманом, а механизм процесса выяснен Вагнером. Теория базируется на следующих положениях: оксидная пленка, свободная от макродефектов, служит диффузионным барьером для компонентов реакции окисления; рост оксидной пленки вызван диффузией катионов и анионов, а также миграцией электронов, двигающихся в том же направлении, что и катионы, причем электроны и ионы мигрируют независимо друг от друга; скорость химического взаимодействия на границах раздела фаз высока, и на этих границах устанавливается термодинамическое равновесие. Движущая сила процесса – свободная энергия образования оксида. В результате взаимодействия металла с кислородом в слое оксида возникает градиент химического потенциала компонентов.

Если представить перенос ионов и электронов через оксидную пленку как прохождения тока через элемент, ЭДС которого  $E$  создается за счет реакции окисления металла, а электролитом и внешней цепью является оксид, то скорость роста пленки будет равна:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{(l_k + l_a)l_{\text{Э}}\chi SE}{F} \cdot \frac{1}{h_*}, \quad (1.8)$$

где  $n$  – количество образовавшихся молекул оксида;  $l_k, l_a, l_{\text{Э}}$  – числа переноса катионов, анионов и электронов ( $l_k + l_a + l_{\text{Э}} = 1$ );  $\chi$  – электропроводность оксида;  $S$  – площадь пленки;  $F$  – число Фарадея.

Уравнение (1.8) выражает параболический закон окисления. Поскольку  $\chi$  и  $l_i$  – функции химического потенциала кислорода  $\mu_0$ , то параболический закон Вагнера можно записать:

$$\frac{dn}{dt} = \left\{ \frac{300}{F} \cdot \frac{S}{Ne} \int_{\mu_0^i}^{\mu_0^e} (l_a + l_k) l_{\text{Э}} \chi \frac{1}{z_*} d\mu_0 \right\} \cdot \frac{1}{h_*} = K_n \cdot \frac{1}{h_*}, \quad (1.9)$$

где  $K_n$  – параболическая константа скорости окисления. Для случая образования пленок  $l_{\text{Э}} \approx 1$ .

Используя соотношение Эйнштейна  $D_i^* = B_i kT$  (где  $D_i^*$  – коэффициент самодиффузии иона металла;  $B_i$  – его подвижность), Вагнер получил следующие уравнения для вычисления параболической зависимости:

$$K_n = C_i \int_{a_{Me}^e}^{a_{Me}^i} \left( D_{Me}^* + \frac{z_O}{z_{Me}} \right) d \ln a_{Me}; \quad (1.10)$$

$$K_n = C_i \int_{a_O}^{a_O^e} \left( \frac{z_{Me}}{z_O} \cdot D_{Me}^* + D_O^* \right) d \ln a_O, \quad (1.11)$$

где  $C_i = z_{Me} C_{Me} = z_O C_O$  – концентрация ионов металла или кислорода;  $a_{Me}, D_{Me}^*, a_O, D_O^*$  – активности и коэффициенты самодиффузии металла и кислорода соответственно. В ряде случаев изотермы окисления описываются уравнением

$$h_*^2 + k_{\pi} h_* = K_n t + C, \quad (1.12)$$

где  $k_{\pi} h_*$  – скорость начальной стадии окисления.

Уравнение (1.12) описывает также процессы, сопровождаемые ростом неоднородных пленок, содержащих макродефекты, например, трещины на участках поверхности с малым радиусом кривизны. Формально процесс окисления в этом случае может быть описан уравнением

$$h_*^n = kt, \quad (1.13)$$

где  $1 < n < 2$ .

Химическая газовая коррозия может носить равномерный или локальный характер. Равномерная коррозия характеризуется степенью и интенсивностью процесса. При этом степень коррозии определяется изменением массы металла и глубиной коррозии.

Интенсивность коррозии характеризуется мгновенной скоростью коррозии в момент времени  $dt$  и выражается производной по времени от указанных выше величин степеней коррозии, например:

– скоростью изменения массы металла

$$V_q = \frac{dq}{dt} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt}; \quad (1.14)$$

– скоростью проникновения коррозии в металл

$$V_h = \frac{dh}{dt} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dq}{dt} = \frac{1}{\rho S} \cdot \frac{dm}{dt}; \quad (1.15)$$

– скоростью роста оксидной пленки

$$V_{h_*} = \frac{dh_*}{dt} = \frac{1}{\rho_*} \cdot \left( \frac{dq}{dt} + \frac{dq_*}{dt} \right) = \frac{1}{\rho_* S} \cdot \left( \frac{dm_*}{dt} - \frac{dm}{dt} \right). \quad (1.16)$$

На практике удобнее пользоваться значениями средней скорости коррозии, то есть скорости, усредненной для интервала времени  $\Delta t$ .

Так, среднюю скорость роста оксидной пленки находят из выражения

$$V_{h_*} = \frac{h_{*2} - h_{*1}}{t_2 - t_1} = \frac{q_2 - q_1 + q_{*2} - q_{*1}}{\rho_* (t_2 - t_1)} = \frac{m_1 - m_2 + m_{*2} - m_{*1}}{\rho_* S (t_2 - t_1)}. \quad (1.17)$$

Аналогично определяют остальные характеристики средней скорости коррозии.

Локальная коррозия определяется аналогичными параметрами. Степень локальной коррозии выражается средней глубиной межкристаллитной коррозии (МКК):

$$\bar{h} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N h_i, \quad (1.18)$$

где  $N$  – число измерений глубины МКК или средней глубиной язвы:

$$\overline{h_{я}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N h_{яi}. \quad (1.19)$$

Основные показатели интенсивности локальной коррозии – средняя скорость роста язв или средняя скорость МКК.

Скорость испарения оксида  $Q$  по Бэтти и Стикни:

$$Q = \frac{\varepsilon_i p_i}{\sqrt{2\pi M_i RT}}, \quad (1.20)$$

где  $\varepsilon_i$  – вероятность реакции (отношение потока атомов металла, испарившегося с поверхности в виде  $i$ -го оксида, к потоку атомов кислорода, попадающих на поверхность металла);  $p_i$  и  $M_i$  – равновесное давление и молекулярная масса  $i$ -го оксида.

## 1.2. Методы защиты от химической газовой коррозии

Для защиты стальных конструкций от высокотемпературной газовой коррозии, особенно в среде кислорода, повышают жаростойкость стали. Это достигается нанесением на поверхность стали покрытия из жаростой-

кого металла. Жаростойкие покрытия классифицируют на диффузионные и недиффузионные.

Диффузионные покрытия образуются при взаимной диффузии компонентов основы и среды – источника диффузанта. В качестве последней могут выступать твердые, жидкие и газовые среды. Широкое распространение получили методы нанесения диффузионных покрытий, при которых компоненты поступают к поверхности подложки в виде паров элементов или их газообразных соединений, например галогенидов. В последнем случае диффузионному процессу предшествуют химические реакции: восстановление, диспропорционирование. Распространен порошковый метод, при использовании которого обрабатываемый металл или сплав загружают в порошок (порошки) насыщающих элементов или их соединений (парофазное нанесение). При использовании газопорошкового метода в смесь вводят активатор, например, галогениды металлов или аммония, переносчики элементов покрытия.

Состав недиффузионных покрытий необходимо выбирать таким образом, чтобы обеспечить совместимость материала покрытия и основы при температурах эксплуатации, а также высокую адгезию покрытия с основой. Эти покрытия наносят методами химического осаждения из газовой среды, а также различными методами напыления: пламенного, плазменного, детонационного. В последние годы развиваются методы электронно-лучевого напыления покрытий в вакууме, а также напыления различных элементов и соединений с использованием электрических и магнитных полей (ионно-плазменное, в том числе магнетронное, катодное напыление, нанесение покрытий в тлеющем и высокочастотном разряде). При достаточно высокой температуре процесса часть напыленного покрытия может превратиться в диффузионное. Применительно к проблеме жаростойких покрытий правильно выбранная композиция должна сочетать высокие механические свойства с высокой жаростойкостью в реальных условиях эксплуатации.

Для повышения жаростойкости стали используют алюминидные покрытия. Их действие основано на образовании защитной пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладающей высокой стойкостью в среде хлоридов, но не сульфатов. Покрытия получают в основном порошковым газоплазменным методом в смесях, содержащих  $\text{Al}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (активатор). В качестве источника  $\text{Al}$  используют также порошок ферроалюминия с содержанием  $\text{Al}$  ~50%, а также алюминиды железа и титаналюминиевую лигатуру (35%  $\text{Al}$ ). Температура алитирования составляет 900...1000°C.

Основной тип жаростойкого покрытия на тугоплавких металлах – силицидное покрытие. Его получают диффузионным силицированием в кремнийсодержащих средах, электролизом расплавов, напылением. При этом обычно образуются фазы  $\text{MeSi}_2$ . Их защитное действие объясняется образованием при окислении пленки  $\text{SiO}_2$ .

Высокой жаростойкостью обладают силициды  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{WSi}_2$ , так как концентрация оксидов соответствующих металлов в образующейся на них пленке невелика. Повышение защитных свойств силицидных покрытий может быть достигнуто их легированием, нанесением барьерных слоев, тормозящих диффузию кремния в металл-основу. При температурах выше  $1900^\circ\text{C}$  эффективность защитного действия силицидных покрытий снижается. В качестве компонентов жаростойких покрытий в этих условиях могут выступать бориды металлов IVA-группы с добавками BN, а также оксиды Zr, Ra, To, Mg и Al. Эти покрытия наносят напылением.

Защиту стальной арматуры от огня обеспечивает бетон, хотя он сам при этом значительно повреждается.

## **2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

### **2.1. Особенности структуры цементного камня и бетона. Влияние структуры на коррозионные процессы**

Долговечность бетонных и железобетонных изделий и конструкций зависит в значительной степени от их структуры, которая формируется в процессе твердения. Структура цементного камня и бетона определяется соотношением твердой и жидкой фаз в цементном тесте и бетонной смеси (В/Ц-отношением), качеством и гранулометрическим составом заполнителей, тонкостью помола и видом цемента, характером контактной зоны. Направленно формируя ту или иную структуру, можно в широких пределах изменять свойства бетонов и повышать их долговечность. Главная особенность структуры цементных бетонов заключается в высокой степени ее неоднородности. Различное количественное содержание компонентов бетона с разнообразными химическими, физико-химическими и физико-механическими свойствами, наличие пор и микротрещин являются основной причиной неоднородности структуры. Цементный бетон – это многоструктурное твердое тело. Отдельные исследователи выделяют в бетонах три типа структуры: микроструктуру – структуру цементного камня; мезоструктуру – структуру цементно-песчаного раствора; макроструктуру – структуру бетона как систему из заполнителя и цементно-песчаного раствора. Академиком П.А. Ребиндером показано, что в свою очередь микроструктура цементных бетонов может быть трех типов: коагуляционная, конденсационная и кристаллизационная. Коагуляционная структура наблюдается в свежесозданном цементном тесте. Конденсационная структура формируется за счет слабых молекулярных сил типа Ван-дер-Ваальса. В процессе твердения эта структура постепенно переходит в кристаллизационную. Компоненты этой структуры связаны между собой химическими ковалентными, ионно-ковалентными и ионными связями. Именно эти химические связи и обеспечивают долговечность цементным бетонам.

Строение и взаимосвязь структурных элементов, размеры и характер пор и капилляров, соотношения между фазовыми составляющими зависят от минералогического состава цемента, количества воды затворения, технологии укладки, времени и режима твердения и других факторов. Цементный камень является капиллярно-пористым телом и представляет собой трехфазную гетерогенную систему, состоящую из твердой, жидкой и газообразной фаз.

Твердая фаза цементного камня формируется из продуктов гидратации минералов и оставшихся непрогидратированными зерен исходного цемента (клинкерный фонд). Цементный камень – система нестабильная. В ней постоянно протекают химические, физико-химические превращения,



приводящие к формированию структуры, а также такие физические процессы, как седиментация и другие сложные процессы. Новообразования в цементном камне представлены волокнистой гелеобразной фазой, близкой по структуре и составу к тобермориту – CSH(B), CSH(I) (основная масса), кристаллической фазой, состоящей из очень тонких пластинок (около 1 мкм в поперечнике) гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , гексагональных пластинок четырехкальциевого гидроалюмината, игольчатых и нитеобразных кристаллов этtringита. По данным Грудемо [39] волокна тоберморитоподобных гидросиликатов кальция адсорбируются на поверхности пластинчатых гидроалюминатных фаз и определяют структуру цементного камня. Гидратные новообразования цементного камня представляют собой частицы коллоидных размеров, длина которых составляет 50 нм, ширина – до 10 нм, а толщина – 3...4 ячейки их кристаллической решетки. Степень закристаллизованности тоберморитоподобных гидросиликатов кальция переменна и зависит от большого числа технологических факторов, вследствие этого микроструктура цементного камня может сильно видоизменяться. Большое многообразие микроструктур различных видов цементного камня приводит к единственному общему свойству всех цементов – огромной удельной поверхности, достигающей  $500...700 \text{ м}^2/\text{см}^3$  ( $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Удельная поверхность цементного камня определяет прочностные и другие важные его свойства. Связь между частицами компонентов цементного камня разнообразна: от ковалентной до слабой молекулярной типа Ван-дер-Ваальса. Частицы тоберморитоподобных гидросиликатов кальция связаны ковалентными связями. Именно они придают цементному камню упругие свойства.

Гидратированные алюминатные составляющие, заполняющие отдельные объемы пространства геля, также препятствуют хрупкому разрушению структуры бетона. Адсорбционные связи гидратированных алюминатных фаз между собой и тоберморитоподобными гидросиликатами кальция легко разрываются и затем вновь образуются, придавая, тем самым, ползучесть бетону.

Исследованиями академика П.А. Ребиндера установлено, что «гели» кремниевой кислоты, как и гидросиликатов кальция, не тиксотропны и при разрушении проявляют свойства упруго-хрупких тел. Отсутствие явления тиксотропии у гидросиликатов кальция подтверждает их кристаллический характер даже в момент их образования. Исследованиями В.Н. Вернигоровой показано, что уже через 5 минут от начала синтеза новообразования, полученные в системе « $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ », дают отчетливые рентгенограммы CSH(B), CSH(I) и других гидросиликатов кальция [24]. Гидросиликаты кальция различного переменного состава представляют собой соли слабой поликремниевой кислоты и более сильного основания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Константа диссоциации  $\text{H}_4\text{SiO}_4$   $K_{\text{д},1} = 1,3 \cdot 10^{-11}$ . Константа диссоциации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $K_{\text{д},2} = 4 \cdot 10^{-2}$ . В гидросиликатах кальция вода выравнивает силу поликремниевых

кислот и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , поэтому гидросиликаты кальция гидролизу не подвергаются и являются малорастворимыми в воде. Гидроалюминаты и гидроалюмоферриты кальция образованы еще более слабыми кислотами  $\text{H}_3\text{AlO}_3$  и  $\text{H}_3\text{FeO}_3$  и сильным основанием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Например,  $K_{\text{д},1}$  для  $\text{Al}(\text{OH})_3$  равно  $4,1 \cdot 10^{-13}$ . Это означает, что гидроалюминаты кальция являются неустойчивыми соединениями и как соли чрезвычайно слабой алюминиевой кислоты способны к обратной реакции – гидролизу, который может быть инициирован избыточным содержанием воды, примесями, обладающими каталитическими свойствами, механическим воздействием. Именно поэтому гидроалюминаты и гидроалюмоферриты кальция как бы обладают свойствами вязких тел и при разрушении или деформации структуры способны ее восстанавливать.

Высокая активность трехкальцевого алюмината  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  объясняется тетраэдрической координацией катионов алюминия, а неустойчивость его обусловлена наличием в сырьевой шихте фторида кальция  $\text{CaF}_2$ , кремнефторида натрия  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$ . Доказано, что в щелочном растворе существуют только комплексные ионы  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

Основные минералы портландцементного клинкера алит и белит представляют собой твердые растворы. Так, электронный микроанализ позволил установить следующий состав белита –  $\text{Ca}_{87}\text{MgAlFe}(\text{Na}_{1/2}, \text{K}_{1/2})(\text{Al}_3\text{Si}_{42}\text{O}_{180})$ . Миджлей обнаружил в составе белита следующие элементы: Fe, Al, K, Mg, P, Cr, Ti и следы Co и S. Среднее содержание примесных элементов составляет (мол. %):  $\text{Na}_2\text{O} - 0,008$ ;  $\text{K}_2\text{O} - 0,008$ ;  $\text{MgO} - 0,01$ ;  $\text{TiO}_2 - 0,002$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,026$ .

Алит представляет собой твердый раствор трехкальцевого силиката  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  с  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Методом электронного зонда был установлен состав алита:  $\text{Ca}_{106}\text{Mg}_2(\text{Na}_{1/4}\text{K}_{1/4}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_{36}(\text{Al}_2\text{Si}_{34}\text{O}_{44})$ . Содержание примесей в алите составляет (мас. %):  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,6 \dots 1,1$ ;  $\text{MgO} - 1,2 \dots 2,4$ . Кроме этих примесей в алите обнаружены твердые растворы Na, K, Mn, Ti, P и Sr.

Наличие большого количества примесей в белите и алите делает структуру этих минералов дефектной, неустойчивой и химически активной. В процессе гидратации происходит гидролиз этих минералов и в результате сложных химических и физико-химических превращений образуются новообразования – соединения переменного состава – гидросиликаты кальция. Имеющиеся в клинкере примеси внедряются в тетраэдрические и октаэдрические пустоты структуры гидросиликатов кальция, гидроалюминатов и гидроалюмоферритов кальция. Примеси – это подвижная, активная часть структуры цементного камня. Химическая коррозия цементного камня и бетона начинается с момента взаимодействия именно примесей с водой, располагающейся в порах цементного камня (поровая вода). Диффузия в твердом теле протекает медленно. Однако имеющиеся в структуре цементного камня дефекты облегчают процесс диффузии. В работе [24] рассчитана величина блоков мозаики  $L_d$  и плотность дислокаций

ρ в структуре модифицированных гидросиликатов кальция, полученных в системе «CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O». Плотность дислокаций зависит от природы и концентрации добавки, а также от температуры. Плотность дислокаций изменяется в пределах  $10^{10} \dots 10^{12} \text{ см}^{-1}$ , причем с добавками апротонных кислот она больше, чем с добавками поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Скопление дислокаций вызывает возникновение зародышей трещин. Бетонная конструкция в процессе эксплуатации находится под механическим напряжением, которое смещает атомы из равновесных положений в кристаллической решетке и увеличивает их энергию. Если атомы попадают на линию дислокаций, то энергия их увеличивается приблизительно на 42 кДж/моль по сравнению с энергией находящихся в равновесии атомов. Перемещение атомов по дислокациям облегчается и наблюдается пластическое деформирование бетона.

После совмещения портландцемента с водой образуются частицы новообразований неправильной формы, которые в начале имеют размер 7...8 нм. Химическое взаимодействие этих частиц происходит не по всей поверхности, а только локально – в местах скопления свободных радикалов. Поэтому в цементном камне появляются поры и зазоры между частицами. В начальный момент схватывания количество пор составляет около 28%, а их средний размер колеблется от 1 до 4 нм, что почти в пять раз превышает диаметр молекулы воды.

Цементный камень – полидисперсный поликристаллический материал. Кристаллиты камня по размерам поперечника  $L$  делятся на четыре группы: 1)  $L = 10^4$  нм; 2)  $L = 10^2$  нм; 3)  $L = 3$  нм; 4)  $L < 3$  нм. Новообразования первой группы фактически являются монокристаллами; новообразования более мелкой второй группы являются оптимальными по размерам и четко детектируются на рентгенограммах; новообразования третьей группы на рентгенограммах дают уширенные линии; новообразования четвертой самой высокодисперсной группы с размерами кристаллов менее 3 нм дают дифракционные максимумы, сливающиеся с фоном. Именно четвертую самую высокодисперсную группу кристаллитов, образующихся в начале процесса схватывания, принято условно называть «гелем». Цементный гель – это один из важнейших компонентов цементного камня. Другим компонентом является «свободное» пространство, первоначально заполненное водой. Это так называемые пустоты. В общем случае Пауэрс порами считает промежутки, которые могут быть заполнены водой, способной испаряться при постоянной низкой внешней влажности и при данной температуре. Изменение условий влажного и температурного режимов хранения цементного камня вызывает соответствующее изменение кажущегося отношения  $V_t/V_n$  (здесь  $V_t$  – объем твердой фазы;  $V_n$  – объем пор). Если цементное тесто хорошо уплотнено, а воздушная пористость составляет не более 1...2%, то поры в твердеющем цементном камне образуются вследствие испарения воды. Кроме пор геля в цементном камне можно вы-

делить еще две группы пор: капиллярные и контракционные. Капиллярные поры образуются в результате испарения воды, которая удерживается в цементном камне силами капиллярного давления. По данным Н.А. Мощанского эти поры имеют размеры, в тысячи раз превышающие размеры пор геля: от 1 до 50 мкм. Капиллярные поры обеспечивают поглощение и миграцию воды. Вода в этих порах замерзает, начиная с  $-6^{\circ}\text{C}$ , а в порах геля она замерзает при температуре  $-40^{\circ}\text{C}$  и даже при  $-78^{\circ}\text{C}$ . Капиллярные поры – основной дефект структуры плотно уложенного бетона. Контракционные поры образуются за счет уменьшения абсолютного объема смеси «цемент – вода» при их химическом взаимодействии. Контракционные поры по размерам занимают промежуточное положение. Содержащаяся в порах вода вызывает набухание, поэтому количество жидкости, которое может поместиться в промежуточном пространстве, частично зависит и от величины набухания.

Свойства цементного геля и степень его «разбавления» капиллярными пустотами, а также поведение воды в порах геля и в капиллярах определяют важнейшие показатели качества цементного камня и бетона: прочность, деформативность, проницаемость для молекул воды, газов, солей, содержащихся в агрессивной окружающей среде, и долговечность. Очень важную работу по исследованию структурной пористости цементного камня проделал П.П. Ступаченко. Он оценивает пористость цементного камня по радиусам. Микропорами он считает поры с радиусом 2,5...5 нм (поры геля); переходные поры – это поры с радиусом от 2,5...5 до 50...100 нм. Эти поры представляют собой основную часть капиллярной пористости. Макропоры – это поры с радиусом более 50...100 нм. Поры с радиусом более 10000 нм, то есть более 10 мкм, уже не являются порахми, а представляют собой пустоты и неровности структуры, так как в них поверхность мениска воды практически плоская. Под радиусом поры понимается не истинный радиус, а усредненный, эффективный радиус. По данным П.П. Ступаченко в цементном камне максимум пористости приходится на микро- и переходные поры с радиусом до 100 нм.

Условия и сроки твердения существенно влияют на суммарную пористость. Так, при твердении во влажных условиях в течение полугода по сравнению с твердением в течение 28 суток суммарная пористость цементного камня с  $V/C=0,25$  уменьшается на 35%, макропористость – на 42%, микропереходная пористость – на 65%. Это указывает на необходимость длительного выдерживания во влажных условиях бетонов всех видов, за счет чего значительно повышается их водонепроницаемость и морозостойкость. Значительное уплотнение цементного камня и раствора при длительном влажном твердении происходит за счет заполнения объема капилляров плотными гелеподобными фазами. Твердение цементных материалов на воздухе также сопровождается значительными структурными изменениями. Испытания показали, что в возрасте 28 суток при малоизме-

нившейся суммарной пористости у цементного камня с В/Ц=0,25 увеличилась на 18% макропористость, а объем микропереходных пор уменьшился на 50%. Значительное уменьшение микропереходной пористости связано с физическими процессами испарения воды, располагающейся в порах геля и капиллярах, а увеличение макропористости – с контракцией цементного камня.

Попеременное замораживание и оттаивание цементного камня и бетона вызывает микронарушения поровой структуры. После 50 циклов замораживания и оттаивания у раствора с В/Ц=0,5 увеличилась суммарная макропористость и уменьшилась микропереходная пористость. Увеличение объема крупных пор и уменьшение микропор объясняется расклинивающим действием на микроструктуру цементного камня воды, отжимаемой твердеющей фазой льда в микрокапилляры и поры, что приводит к микронарушениям структуры и некоторому снижению прочности. Тепловлажностная обработка также изменяет структуру цементного камня. При пропаривании цементного теста нормальной густоты суммарная пористость увеличивается на 2,8%, объем переходных и макропор возрастает на 6,4%, а объем микропор и мельчайших переходных пор уменьшается на 44%. Таким образом, пропаривание не только увеличивает общую пористость, но и смещает баланс порового пространства цементного камня в область макропор. Это приводит к снижению непроницаемости и морозостойкости. Изменение структуры особенно четко проявляется у пропаренных бетонов. При В/Ц=0,5 и 0,6 суммарная пористость растворной части бетона увеличивается на 4,3...5,7%, макропористость уменьшилась незначительно, но переходная макропористость возрастает в 1,5...2 раза. Это объясняется преобразованием большого объема мельчайших переходных пор и капилляров с радиусом 20...50 нм в более крупные переходные поры и капилляры. Увеличение объема пор при пропаривании цементного камня, растворов и бетонов и образование макропор объясняется меньшей степенью гидратации цемента, а следовательно, меньшим количеством образующихся гелеподобных масс. Автоклавное запаривание цементных растворов и бетонов также приводит к изменению структурной пористости цементного камня по сравнению с цементным камнем обычного влажного твердения. Суммарная пористость автоклавных цементных растворов выше, чем у подобных по составу образцов, твердеющих в обычных влажностных условиях. При повышении температуры и давления автоклавной обработки значительно изменяется величина общей пористости. При давлении пара, равном 12...16 атм, пористость уменьшается, а затем намного увеличивается. Максимум пористости всех образцов автоклавного и обычного твердения лежит в пределах 40...80 нм, то есть максимум приходится на поры геля и мельчайшие капилляры цементирующей массы и межкристаллических сrostков. Условия автоклавного твердения способствуют появлению второго максимума пористости в пределах 1...2 мкм, то есть в зоне макро-

пор, доступных для фильтрации воды и других жидкостей. Абсолютный объем таких пор у автоклавных бетонов выше, чем у бетона, твердеющего длительное время во влажных условиях. При В/Ц=0,5 наблюдаются еще большие структурные изменения. Вместе с ростом максимума в области мелких переходных пор у цементного камня из портланд- и пуццоланового цемента появляется второй максимум, также значительный по величине. У пуццоланового цемента этот максимум полностью входит в зону пор диаметром более 1 мкм, то есть в зону возможной фильтрации воды, и объем такой пористости значителен. У тампонажного цемента второй максимум пористости не появляется из-за повышенного содержания гипса. Исследованиями многих ученых установлено, что у алитового цемента больше всего крупных переходных пор и макропор радиусом более 100 нм. Сульфатостойкий цемент занимает промежуточное положение. При введении воздуховлекающих добавок не образуются совершенно замкнутые поры. Пores размером более 1...2 мкм положительно влияют на морозостойкость. При добавлении ГКЖ-10 структурная пористость цементного камня изменяется незначительно.

В цементном камне 80...90% объема пор приходится на микропоры с размерами менее 0,1 мкм, то есть 100 нм. В растворах и бетонах удельное количество микропор возрастает. Изменение В/Ц-отношения или соотношения цемента и заполнителя изменяет общую пористость. Однако эти структурные преобразования происходят только у пор с размером 10 мкм. Пores меньших размеров почти во всех случаях занимают одинаковые объемы, независимо от различия в составах. Груденов установил, что даже большие изменения в минералогическом составе цемента не приводят к существенным изменениям в микроструктуре цементного камня. Пауэрсом установлено, что химический состав цемента не оказывает значительного влияния на удельную поверхность новообразований цементного камня. Стольников показал, что размеры пор в цементном камне зависят от тонкости помола. При увеличении тонкости помола цемента резко уменьшаются размеры пор. По данным О.П. Мчедлова-Петросяна и Д.А. Угинчуса структура цементного камня без добавок в возрасте до 10 дней характеризуется тремя максимумами распределения пор по размерам:  $10^{-6} > r > 10^{-7}$  м,  $10^{-7} > r > (2...4) \cdot 10^{-9}$  м и  $r = (2...4) \cdot 10^{-9}$  м, а в более поздние сроки – двумя максимумами:  $10^{-6} > r > 10^{-7}$  м и  $r = (2...4) \cdot 10^{-9}$  см. Область микропор  $10^{-7} > r > (2...4) \cdot 10^{-9}$  м в поздние сроки твердения отсутствует или очень незначительна. По пористости бетона нельзя судить о его проницаемости. Для бетонов с сообщающимися порами и капиллярами переменного сечения проницаемость определяется наименьшим диаметром каналов. Размеры сквозных пор, капилляров и щелей, которые могут образовываться в бетоне, составляют от  $5 \cdot 10^{-7}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  м. Поскольку размеры пор в бетоне в основном менее  $1 \cdot 10^{-4}$  м, то проницаемость плотного бетона будет характеризоваться только двумя механизмами переноса газа через тело бетона:

вязкостным (пуазейлевским) потоком в ламинарном и турбулентном режимах и молекулярным (кнудсеновским) потоком. При нормальном атмосферном давлении, когда молекулы газа имеют свободный пробег порядка  $10^{-5}$  см, вязкостный и молекулярный потоки могут различаться в зависимости от размера радиусов капилляров, то есть при  $r \gg 10^{-7}$  м течение газа является вязкостным, а при  $r \ll 10^{-7}$  м – молекулярным. Диффузионная проницаемость характерна только для бетонов, поры которых заполнены жидкостью или полимерным веществом. Диффузия описывается законом Фика.

При воздействии на бетон и железобетон агрессивных агентов необходимо наряду с общей величиной открытой пористости знать объем пор, по которым движутся эти вещества. Объем открытых пор, по которым может двигаться жидкость или газ, называется проницаемой или эффективной пористостью  $\Pi_{\text{эф}}$ . Отношение эффективной к общей пористости  $\Pi_{\text{об}}$  называется фактором лабиринта:

$$\Phi_{\text{л}} = \frac{\Pi_{\text{эф}}}{\Pi_{\text{об}}}. \quad (2.1)$$

Зная величину фактора лабиринта  $\Phi_{\text{л}}$ , можно определить фактор структуры  $K$ :

$$K = \frac{\Phi_{\text{л}}(1 - \Pi_{\text{об}})}{1 - \Phi_{\text{л}}}. \quad (2.2)$$

## 2.2. Особенности структуры растворов и бетона

В бетонах различают в их макро- и мезоструктурах различные формы цементации. При базальной цементации зерна щебня не образуют взаимных контактов, и свойства бетонов преимущественно определяются свойствами раствора, зерна щебня при этом не повышают прочность структуры бетона, а, наоборот, действуют как концентраторы напряжений и снижают ее. Для поровой цементации характерно более полное насыщение бетона зернами щебня. В данном случае щебень в структуре бетона образует плотный каркас, в котором отдельные зерна щебня склеены в монолит сравнительно тонкой прослойкой раствора и способны воспринимать значительные усилия. При дальнейшем увеличении количества щебня в бетоне с поровой цементацией наблюдается переход к структуре с контактной цементацией, характерной для крупнопористых бетонов. Для дорожных и гидротехнических бетонов с точки зрения прочности и долговечности целесообразной является структура с поровой цементацией. Песок с цементным тестом формирует мезоструктуру бетона: на формирование мезоструктуры оказывают влияние количество песка и бетонной смеси, гранулометрический состав песка, форма поверхности. Оптимальное количество песка при определенном расходе воды и цемента должно обеспечить максимальную подвижность бетонной смеси. С этой целью определяют оптимальную

толщину растворной пленки или коэффициент раздвижки зерен  $\alpha$ , а затем вычисляют расход щебня и раствора на 1 м<sup>3</sup> бетона. Для каждой конкретной технологии приготовления и уплотнения смесей, включающей вибрационное и принудительное перемешивание, виброуплотнение с пригрузом, следует подбирать оптимальные по крупности пески. При выборе мелкого заполнителя необходимо уделять особое внимание различным примесям в них, которые влияют на формирование мезоструктуры. Особенно вредными являются пылеватоглинистые частицы, так как они способствуют формированию коагуляционной структуры и увеличению числа дефектов в ней. Поэтому следует отдавать предпочтение чистым и мелкозернистым пескам.

Важными показателями, определяющими структуру и технологические свойства бетонов, являются удобоукладываемость бетонных смесей и их способность не расслаиваться, которая определяется интенсивностью седиментационных процессов.

В свою очередь седиментационные процессы обусловлены различием в средних плотностях компонентов бетона.

В бетонной смеси в первую очередь осаждаются зерна крупного заполнителя, образующие каркас системы, затем – зерна песка и частицы цемента. При таком стесненном осаждении происходит самоуплотнение бетона и отжатие воды. Часть воды при своем движении у поверхностей заполнителя образует сеть сообщающихся открытых капиллярных ходов, а другая часть воды скапливается под нижними поверхностями заполнителей, образует прослойки, которые в последующем становятся участками ослабленного контакта заполнителей с цементным камнем. Система капилляров в зоне контакта – основной путь проникновения воды в бетон. Именно в этой зоне образуются основные очаги разрушения бетона агрессивными водами при всех видах агрессивного воздействия. Результатом седиментационных процессов является появление капиллярных ходов, размеры которых составляют 50...100 и более мкм, что значительно больше размеров капилляров в цементном камне, возникающих в процессе гидратации (1...10 мкм). Необходимо уменьшать скорость седиментации, которая зависит от вида цемента, его минералогического состава, тонкости помола, весовой влажности. На ранних стадиях седиментационное расслоение можно устранить путем увеличения интенсивности тиксотропного структурообразования, препятствующего отслоению цементной пасты от заполнителей со стороны их нижней поверхности, а также уменьшив весовую влажность бетонной смеси. Бетоны, имеющие седиментационные поры и капилляры в значительном количестве, не могут в необходимой степени самоуплотняться за счет набухания и кольматации, так как они труднее закупориваются и закрываются, чем в цементном камне. Этим объясняется недостаточная стойкость в условиях переменного температурно-влажностного режима бетонов на мелкозернистых и загрязненных песках и



бетонов на цементах, содержащих тонкомолотые добавки. Развитая поверхность контакта зерен заполнителей с частицами цемента обеспечивает образование большого количества седиментационных пор в зоне этого контакта, что намного увеличивает их капиллярную всасываемость и понижает стойкость таких бетонов и растворов к воздействию внешней агрессивной среды. Седиментация цементного теста возможна только при определенных промежутках между зернами заполнителя, в связи с чем в цементных растворах характер пористости будет определяться крупностью песка и величиной В/Ц, которая зависит от удобоукладываемости. Крупные пески в цементных растворах способны образовывать каркас, в ячейках которого может происходить седиментация цементного теста. Мелкие пески затрудняют седиментацию, так как размеры ячеек между песчинками малы. Но мелкие пески для получения удобоукладываемой смеси требуют большего количества воды, что приводит к увеличению числа пор в цементном камне, хотя эти поры менее опасны для процессов фильтрации и химической коррозии. Недостатком мелких песков является то, что они сильнее, чем крупные пески, загрязнены глинистыми и пылевидными частицами, что приводит к увеличению дефектов структуры.

Седиментационное расслаивание зависит от тонкости помола: чем больше тонкость помола, тем меньше седиментационное расслоение. Для уменьшения расслаивания эффективным является тщательный подбор состава смеси заполнителей: щебня и разных фракций песка, которые обеспечивают плотнейшую упаковку частиц. Еще более эффективным средством борьбы с седиментационным расслоением является увеличение жесткости бетонных смесей. Однако в этом случае необходимо обеспечить хорошую удобоукладываемость. При малых В/Ц-отношениях и оптимальных расходах цемента этого достигают введением ПАВ и увеличением количества мелких частиц в песчаном заполнителе.

Плотность не всегда положительно влияет на долговечность. Практика знает немало случаев, когда более плотные бетоны в определенных условиях разрушались быстрее, чем менее плотные.

Процессы переноса влаги в капиллярно-пористых телах имеют капиллярный характер. Исследованиями В.В. Стольникова установлено, что наибольшей капиллярной всасываемостью обладает цементный камень. Это объясняется тем, что в процессе сушки цементный камень подвергается необратимым изменениям. При этом уменьшалась величина удельной поверхности, например, для цементного камня в возрасте 9 дней – на 70%. Объем «геля» уменьшался, и увеличивалось количество кристаллической фазы. При этом высокоосновные гидросиликаты кальция переходят в низкоосновные. При высыхании «гель» необратимо уменьшается в объеме. Усадка «геля» протекает двумя путями:

1) цементный гель испытывает внутреннюю усадку, в процессе которой увеличиваются размеры существующих пор или образуются новые;

2) несколько уменьшается внешний объем структуры, так как уменьшается внешний объем структуры. Поскольку уменьшение внешних размеров образцов цементного камня немного меньше величины внутренней усадки, то это вызывает увеличение объема пор. Как показал Ф.М. Ли, степень поглощения воды бетоном, высушенным при  $100^{\circ}\text{C}$  и погруженным в воду на 48 часов, может в отдельных случаях снизиться до 2% по весу или возрасти до 15...20%. У хороших бетонов величина поглощения воды может быть ниже 10%. Если бетоны с одинаковыми заполнителями, то качество их зависит от количества поглощенной воды. Чем выше поглощение, тем ниже качество. Большое увеличение плотности в ранние сроки твердения наблюдается у цементов, содержащих преимущественно быстротвердеющие минералы. У цементов, состоящих из медленно гидратирующихся минералов, таких как  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , в поздние сроки твердения плотность будет или равна, или даже выше, чем у быстротвердеющих цементов.

Таким образом, полидисперсность и сложность структуры бетонов, наличие дефектов в ней, наличие примесей, не связанных с другими группировками структуры сильными ковалентными и ионными связями, наличие в структуре пор и седиментационных капилляров являются основными факторами, вызывающими химическую коррозию бетона.

Для повышения долговечности бетона необходимо: улучшать его структурные свойства, сокращать суммарный объем пор, уменьшать количество седиментационных капилляров и переводить открытую пористость в замкнутую.

## **2.3. Вода – физико-химическая среда, контактирующая с бетоном и железобетоном в процессе их эксплуатации**

### **2.3.1. Структура и свойства воды**

Вода – самое удивительное вещество в природе, обладающее уникальными свойствами. Вода сильно отличается от своих электронных аналогов по периодической системе:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$ . Так, температура кипения  $T_{\text{кип}} \text{H}_2\text{S} = -60^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{кип}} \text{H}_2\text{Se} = -40^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{кип}} \text{H}_2\text{Te} = -2^{\circ}\text{C}$  и  $T_{\text{кип}} \text{H}_2\text{O} = +100^{\circ}\text{C}$ . Удельная теплоемкость воды  $75,35 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot^{\circ}\text{C})$  при  $20^{\circ}\text{C}$  (это в два раза больше теплоемкости льда), а поверхностное натяжение –  $72,75 \text{ мН/м}$ . Диэлектрическая проницаемость воды высока и равна  $80,08 \text{ Ф/м}$ . Плотность воды изменяется аномально. До  $4^{\circ}\text{C}$  она увеличивается, а при дальнейшем повышении температуры – уменьшается. Плотность жидкой воды больше плотности льда. Эти аномальные свойства воды связаны с особенностями строения молекул воды и с межмолекулярным взаимодействием. Молекула воды имеет угловую форму (рис. 2.1).

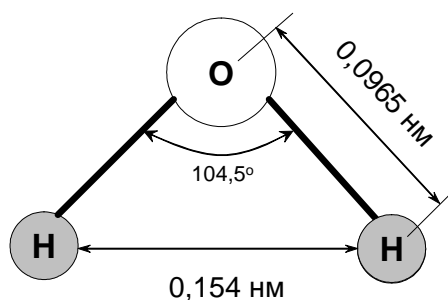


Рис. 2.1. Схема молекулы воды

Эффективный радиус молекулы воды – 0,138 нм, а эффективный диаметр – 0,276 нм. У молекулы воды 10 электронов, которые придают ей электронную асимметрию. Атом кислорода имеет две неподеленные электронные пары, на нем сконцентрирован отрицательный заряд, а на атомах водорода – положительный. Поэтому молекулы воды полярны и представляют собой диполи. Дипольный момент отдельной молекулы воды равен 1,87 Дебая, а в упорядоченной структуре льда дипольный момент молекулы почти в полтора раза больше и составляет 2,60 Дебая.

Молекулы воды образуют между собой и с веществами, содержащими атомы O, F, S, N и т.д., водородные связи. Водородные связи молекулы воды образуют также и с гидроксильными и карбонильными группами, с двумя разными молекулами, с разными частями одной и той же молекулы. Водородные связи строго направлены в пространстве (рис. 2.2).

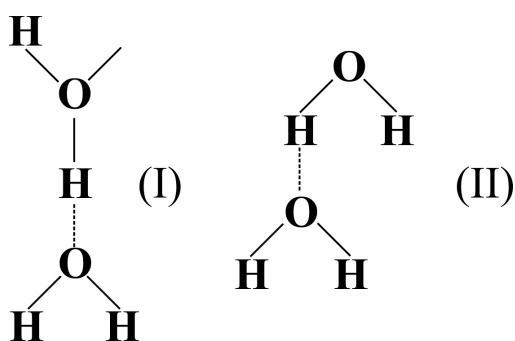


Рис. 2.2. Ориентация молекул воды

Если атом водорода находится на прямой линии между двумя атомами кислорода, то водородная связь прочнее, чем при ее отклонении на некоторый угол. Известен эффект кооперативности водородных связей. Энергия, необходимая для разделения определенного числа молекул воды, связанных водородной связью, больше суммы отдельных водородных связей. Длина водородной связи зависит от структурной геометрии и распределения электронов в молекуле воды.

В настоящее время установлены следующие расстояния между отдельными атомами в молекулах воды, соединенных водородной связью:  $R_{O-H} = 0,1$  нм и  $R_{H...O} = 0,176$  нм. Водородная связь оказывается более чем в

1,5 раза длиннее ковалентной связи. При изменении условий длина водородной связи изменяется. При понижении температуры длина водородной связи уменьшается. Так, в структуре льда при понижении температуры на один градус длина водородной связи уменьшается на  $1,6 \cdot 10^{-5}$  нм.

Длина водородных связей неодинакова у четырех водородных связей, которыми соединены молекулы воды в каркасе: одна имеет длину 0,276 нм, три другие – по 0,292 нм. В процессе возникновения водородной связи происходит смещение центра тяжести электронного облака от атома Н к атому кислорода, ковалентно связанному с атомом водорода. При этом s-орбиталь атома Н частично освобождается для принятия электронов атома кислорода, принадлежащего соседней молекуле воды. Тем самым predisposedность связи О–Н к образованию водородного мостика О–Н...О характеризуется способностью ее к поляризации под воздействием атомов соседних молекул воды.

При образовании водородных связей в структуре воды создается сильное внутреннее давление. Энергия водородной связи в воде складывается из несколько типов вкладов. В табл. 2.1 представлены различные вклады в энергию водородной связи в кристалле льда. Энергия водородной связи составляет 18,8 кДж/моль, энергия ковалентной связи О–Н – 459,8 кДж/моль.

Т а б л и ц а 2 . 1

Различные вклады в энергию водородной связи в кристалле льда

Тип вклада	Величина вклада, кДж
Электростатическая энергия	+25,08
Энергия делокализации (ионный резонанс)	+33,44
Энергия отталкивания перекрывающих зарядовых облаков несвязанных атомов	–35,11
Энергия дисперсных сил	+12,54
Полная энергия водородной связи (теоретическая)	+35,95
Экспериментальное значение водородной связи, найденное из теплоты сублимации	+25,50

Существует несколько моделей структуры жидкой воды. В одной из них жидкая вода имеет рыхлую гексагональную структуру льда с большим числом полостей (ячеек), куда могут разместиться другие молекулы. Структура воды имеет сходство со структурой льда только по своей ближайшей упорядоченности.

Если координационное число молекул льда  $N$  равно 4, то для жидкой воды  $N$  при различных температурах различно, но близко к четырем (табл. 2.2).

Т а б л и ц а 2.2

Влияние температуры на координационное число воды

Температура, °С	13	30	62	83
Координационное число	4,4	4,6	4,9	4,9

Рентгенографические и другие методы исследования жидкой воды указывают на возможность существования размытой структуры льда с сохранением пространственной сетки. С этими взглядами согласуется представление о существовании равновесия между пространственным расположением молекул, связанных водородными связями, и свободными молекулами, блуждающими между положением равновесия и заполняющими пустоты, образованные этим расположением.

Вода имеет клатратную структуру. В полостях гексагональной структуры воды находятся молекулы воды. В жидкой воде есть ближний порядок и отсутствует дальний. Время существования или полужизни водородной связи  $10^{10} \dots 10^{11}$  с. Образование водородной связи можно рассматривать как промежуточную стадию реакций переноса протона.

Движение молекул в воде осуществляется скачкообразно и требует энергии активации 19,23 кДж/моль (это больше энергии разрыва одной водородной связи).

Перемещение «свободных» молекул воды по пустотам структуры представляет собой трансляционное движение, или самодиффузию воды.

По мнению некоторых ученых в воде следует рассматривать не менее четырех типов скачков, так как в ней существует два четко различных положения равновесия – в узлах льдоподобных каркасов и в их полостях. Молекула воды может перейти из решетки каркаса либо в другой его узел, либо попасть в полость. Из полости молекулы воды могут перейти либо в другую полость, либо вернуться в узел каркаса. Время оседлой жизни молекулы составляет  $10^{-13}$  с. Это делает воду сходной с твердым телом.

Из этого следует, что вода, молекулы которой агрегированы в структурные единицы, представляющие решетку льда, а равно и сам лед – это некая бертоллидная система. Кроме водородных связей, в жидкой воде наблюдается ближнее ион-дипольное взаимодействие и дальнее взаимодействие, обусловленное кулоновскими силами, приблизительно равными 10,45 кДж/моль, и диполь-дипольное взаимодействие молекул воды, приводящее к образованию водородных связей с некоторым обобществлением валентных электронов.

По другой модели жидкая вода – это смесь малого числа различных типов молекул, существующая в данный момент. Это так называемая локальная V-структура. В такой структуре существует два типа молекул воды: один вид молекул находится в кластерах (I тип) и другой – это одиночные молекулы воды, существующие между кластерами (II тип). Кластеры –

системы динамические со временем жизни  $10^{-10}$  с – так называемые мерцающие кластеры. При повышении температуры кластеры разрушаются и остаются одиночные молекулы.

Модель Попла – это модель искаженной решетки льда, в которой каждая молекула воды связана с четырьмя другими искаженными, направленными под углом друг к другу водородными связями. Изгиб происходит у неподеленной пары электронов атома кислорода. Увеличение искажения водородных связей приводит к увеличению энергии жидкой воды. По мнению Попла водородные связи в воде вообще не разрываются.

Бернал предложил модель случайной сетки. Он считает, что возможно образование не только тетраэдров из молекул воды, но и пятигранников, шестигранников, восьмигранников и т.д. Образованы эти структуры водородными связями.

Холл предложил двухструктурную модель воды. В соответствии с этой моделью в воде в каждый данный момент времени можно обнаружить и льдоподобные, и плотноупакованные структуры. Под первыми понимаются молекулы воды, соединенные водородной связью в рыхлый трехмерный тетраэдрический каркас; к плотноупакованным структурам отнесены неассоциированные молекулы, заполняющие пространства между льдоподобными образованиями и находящиеся в каждый момент времени в равновесии с ними. Между неассоциированными молекулами действуют только ненаправленные и очень слабые диполь – дипольные и дисперсионные силы. Координационное число у таких молекул выше, чем у молекул в льдоподобных структурах, поэтому и плотность неассоциированных частиц жидкой воды оказывается большей. Переход от одной структуры к другой происходит через преодоление некоторого потенциального барьера и сопровождается изменением числа водородных связей.

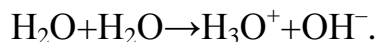
Льдоподобные ассоциаты молекул воды получили название роев. Рой может содержать как от 2 до 8, так и от 12 до 150 молекул воды. Время существования роя составляет  $10^{-10} \dots 10^{-11}$  с. Затем рой разрушается и образуется вновь. Поэтому рои называются мерцающими. Рой – это островки кристаллической структуры.

Самодиффузия в воде происходит по пустотам ее структуры. Из-за трансляционного движения молекулы воды сходят со своих положений равновесия, вследствие чего попадают в пустоты льдоподобных структур и остаются там какое-то время, пока вновь не приходят в трансляционное движение. Молекулы, находящиеся в пустотах, энергетически не равноценны молекулам, находящимся в положении равновесия.

Приведенные модели показывают неоднородность структуры воды. Однако существует и структурно-однородная модель жидкой воды Самойлова, согласно которой ближнюю упорядоченность в воде, то есть взаиморасположение ее молекул в непосредственной близости друг от друга, следует рассматривать как слегка нарушенный тепловым движением льдопо-

добный каркас, пустоты которого заполнены молекулами воды. В данном случае нельзя выделить в жидкой воде структурно разнородные участки. Вода является единым целым.

Вода – амфотерное химическое соединение, поэтому возможна реакция:



При 0°C ионное произведение воды равно  $K = 0,12 \cdot 10^{-14}$ . При повышении температуры концентрации ионов гидроксония и гидроксила  $\text{OH}^-$  увеличиваются, вследствие этого увеличивается и ионное произведение воды: при 100°C  $K = 73 \cdot 10^{-14}$ . Подвижность структуры воды в зависимости от температуры количественно выражается средним временем  $\tau$ , в течение которого молекулы пребывают около одного положения равновесия (при 25°C  $\tau \sim 1,7 \cdot 10^{-9}$  с), после чего скачкообразно перемещаются к новому положению равновесия с энергией активации  $E = 19,23$  кДж/моль.

Жидкая вода плохо проводит электрический ток, но в электрическом поле ионы водорода обладают аномальной скоростью миграции. Подвижность ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  равна  $36,3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Ионы гидроксония переносятся в жидкой воде эстафетно, поэтому подвижность их наибольшая (рис. 2.3).

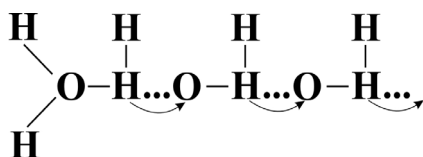


Рис. 2.3. Эстафетный механизм переноса протона в воде

По этому механизму скорость перемещения протона может быть любой, в том числе и равной бесконечности. Однако скорость перемещения  $\text{H}_3\text{O}^+$  ограничена вследствие осцилляции иона, поэтому происходит миграция не протона, а структуры. Вода – пульсирующая структура.

Подвижность протонов в структуре льда в 100 раз больше, чем в жидкой воде. Это связано с большей упорядоченностью молекул воды в структуре льда. Можно утверждать, что подвижность протона  $\text{H}_3\text{O}^+$  однозначно связана со степенью упорядоченности молекул воды и растет с увеличением упорядоченности.

Но не только упорядоченностью структуры воды объясняется большая подвижность протона. Протон – это катион атома водорода, не имеющий электронов вокруг ядра. Отсутствие электронов означает, что радиус протона равен  $10^{-15}$  м, в то время как для других ионов величина радиуса составляет  $10^{-10}$  м. Вследствие малого радиуса протон обладает необычайно сильной способностью поляризовать любую соседнюю молекулу или ион.

Реакции переноса протона считаются простыми, так как представляют собой движение лишённого электронов ядра. Особенность процессов переноса протона состоит в том, что они протекают без существенной перестройки связывающих электронов и без участия сил отталкивания между

несвязывающими электронами. Это означает, что протон обладает низкими стерическими требованиями.

Процесс переноса протона отличается от процесса переноса атома водорода, который протекает только при высоких температурах или под действием облучения частицами высоких энергий. В водородной связи протон выступает в качестве связующего звена между двумя атомами кислорода. В химических превращениях в большинстве случаев массы ядер не играют первостепенной роли, так как силы взаимодействия определяются, скорее, электронными и ядерными зарядами, чем массами. Существуют, однако, случаи, когда становится важным то, что протон – легчайший из ядер, масса которого составляет одну двенадцатую часть массы атома углерода.

Водород образует прочные связи со многими элементами. Сочетание малой массы водорода с высокими силовыми постоянными для связи типа Х–Н приводит к значениям частот колебаний этих связей, намного превышающим соответствующие величины для любых других типов связей. Этот эффект показывает большое значение энергии колебательного кванта (20,9...41,8 кДж/моль) для связей, содержащих водород.

Полагают, что движение ядер водорода с достаточной точностью можно описать законами классической механики. Это приближение не подлежит сомнению для большинства ядер, но не для ядер водорода. Поведение протона вследствие его малой массы существенно отличается от поведения других ядер. Данное явление называется туннельным эффектом. Важным для химии являются магнитные свойства протона, используемые в технике ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Если вода находится в парообразном состоянии, то ее можно рассматривать как химическое соединение атома кислорода и двух атомов водорода в виде молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Если вода находится в жидком или твердом состоянии, то это бертоллидная система  $(\text{H}_2\text{O})_x$  с переменным значением  $x$ .

Вода – это химически агрегированное состояние вещества, и в зависимости от степени и структуры этого агрегирования она обладает разной реакционной способностью. В жидкой воде постоянно протекают ассоциационно-диссоциационные процессы, в результате которых образуются явно неопределенные соединения за счет различных типов химических связей.

Очень важно видеть разницу между молекулой воды  $\text{H}_2\text{O}$  – дальтони́дом и бертолли́дом  $(\text{H}_2\text{O})_x$ . Есть много реакций, где дальтонид  $\text{H}_2\text{O}$  и бертоллид  $(\text{H}_2\text{O})_x$  выступают как разные реагенты, так как вызывают различие в энергиях активации и скорости химических реакций.

В свете новых представлений о структуре воды гидратация ионов рассматривается не как образование комплекса более или менее постоянного состава  $\text{M}^{n+} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$  ( $n$  – гидратационное число), а как изменение величины  $\tau$  до  $\tau_i$ , показывающее действие ионов на трансляционное движение молекул воды. Если учесть, что  $\tau/\tau_i = [\Delta E/RT]$  (где  $\Delta E$  – измене-



ние энергии активации самодиффузии молекул воды), то количественная сторона гидратации сводится к определению  $E$ . Это означает, что гидратация ионов представляет собой взаимодействие ионов с водной средой ближнего окружения ионов. Одни ионы, например, такие как  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{1+}$ ,  $\text{Na}^{1+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^{1-}$ ,  $\text{F}^{1-}$ , взаимодействуют с водой с уменьшением скорости трансляционного движения молекул воды, то есть они тормозят самодиффузию, увеличивая вязкость воды. Это явление получило название *положительной гидратации*, а гидратирующиеся ионы получили название «упорядочивающих ионов». Вблизи этих ионов молекулы воды становятся менее подвижными, чем в чистой воде.

Некоторые ученые отводят особую роль ионам кальция в стабилизации клатратных структур воды, обосновывая это возможностью образования гексааквакомплексов  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , в центре которых находится ион кальция. Диаметр этого комплекса равен 0,516 нм, что хорошо соответствует полости клатратной структуры воды. Это приводит к образованию больших метастабильных ионов, влияющих на структуру и свойства воды. Такие ионы играют определенную роль в процессах магнитной обработки воды. В случае хорошо растворимых поверхностно-активных веществ, содержащих полярные группы и гидрофобные радикалы, полярные группы могут замещать молекулы воды в гексагональном каркасе, а гидрофобные радикалы могут заполнять пустоты. При слабом взаимодействии молекул ПАВ с молекулами воды заполнение пустот гидрофобными радикалами может быть значительным. Максимальная стабилизация структуры воды происходит при полном заполнении полостей молекулами.

Такие ионы, как  $\text{K}^{1+}$ ,  $\text{Cs}^{1+}$ ,  $\text{ReO}_4^{1-}$ ,  $\text{ClO}^{1-}$ ,  $\text{NO}_3^{1-}$ ,  $\text{SCN}^{1-}$ ,  $\text{Cl}^{1-}$ ,  $\text{Br}^{1-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ , наоборот, увеличивают скорость трансляционного движения молекул воды. В данном случае гидратация выражается не в связывании ионами молекул воды, а в действии, которое аналогично влиянию повышенных температур. Это явление получило название *отрицательной гидратации*. Явление отрицательной гидратации повлекло за собой появление новых представлений о механизме электропроводности электролитов, новых величин, характеризующих вязкость и химическую активность воды.

Открытие отрицательной гидратации имеет большое значение для изучения энергетического состояния растворов, выражающегося, прежде всего, в определении  $\Delta E$  – изменения потенциального барьера, разделяющего соседние положения равновесия молекул в структуре раствора. Эта величина оказывает самое непосредственное влияние на коэффициент активности воды, то есть на частоту обмена молекул воды, находящихся в ближнем поле действия иона, и на возмущение основных связей О–Н в самой молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{H}-\text{O}-\text{H} \rightarrow \text{H} \dots \text{O} \dots \text{H}$ . Это возмущение оказывает влияние на величины энергии активации реакций, протекающих в водных растворах, где вода проявляет себя как реагент. Возмущением молекул реагентов и растворителя под влиянием химического межмолекулярного

взаимодействия в растворах или однокомпонентных жидкостях объясняется каталитическое влияние разных растворителей, добавок и примесей на кинетику межфазных реакций.

Зависимость структуры воды от растворенных в ней ионов позволила Берналу и Фаулеру ввести понятие структурной температуры. Это температура, при которой чистая вода будет иметь ту же внутреннюю структуру и те же физические свойства (вязкость, плотность, диэлектрическую проницаемость), что и ионный раствор при данной температуре.

Изменить структуру воды возможно при затрате энергии, намного меньшей энергии водородных связей. Структурные изменения под влиянием внешних воздействий – температуры, давления, магнитных полей – определяются разрывом водородных связей, на что требуется затратить энергию порядка 16,7...25,1 кДж/моль, а также большим или меньшим изгибом связей. Энергия, необходимая для изгиба водородных связей, неизмеримо меньше энергии их разрыва. Одновременная деформация угла и длины водородной связи энергетически более выгодна, чем деформация только угла или только длины связи.

Характер структуры жидкой воды определяется соотношением в ней льдоподобных ассоциатов с мономерными молекулами воды. Температура воды является одним из важных факторов, влияющих на это соотношение. При повышении температуры в жидкой воде противостоят две тенденции, одна из которых ведет к уменьшению объема воды, а другая – к его увеличению.

До 4°C преобладает тенденция к уменьшению объема. Освобождающиеся от водородных связей молекулы воды приобретают способность к более интенсивному перемещению. Одновременно возрастает вероятность их попадания в полости имеющихся в воде льдоподобных структур, что приводит к уменьшению чистого объема воды.

При температуре выше 4°C процесс заполнения пустот уже не компенсирует увеличения объема за счет появления жидкостных вакансий, поэтому чистый объем воды становится больше. Дальнейшее увеличение температуры воды сопровождается возрастанием числа мономерных молекул, каждая из которых будет стремиться попасть в пустоту льдоподобного каркаса.

По мере повышения концентрации мономерных молекул изменяется структура льдоподобных образований, так как без структурных преобразований они не в состоянии приспособиться к увеличивающемуся количеству мономерных молекул с разорванными водородными связями. Процесс приспособления льдоподобных каркасов к высокой концентрации мономерных молекул происходит до температуры 35°C.

Эти изменения льдоподобных каркасов вызывают аномальное понижение теплоемкости воды. Изменяется и электронная поляризуемость воды, которая является мерой деформации электронных оболочек ее молекул

под влиянием внешнего поля. В интервале от 0 до 55°C при повышении температуры электронная поляризуемость становится меньше. Наиболее интенсивное снижение поляризуемости происходит в интервале от 0 до 35°C. При температуре 55°C электронная поляризуемость достигает минимума, а при дальнейшем повышении температуры она начинает медленно возрастать, так как суммарный объем полостей в льдоподобных структурах уже не в состоянии вмещать не только вновь образующиеся мономерные молекулы, но и те, которые при более низких температурах уже экранировались в полостях. В каждый последующий момент число таких неэкранируемых молекул увеличивается, что приводит к постепенному увеличению электронной поляризуемости воды. До 35°C при повышении температуры все больше молекул воды скрывается в межкаркасном пространстве льдоподобных структур.

Таким образом, в процессе возрастания температуры количество молекул воды в пустотах возрастает, а в льдоподобном каркасе – уменьшается. В табл. 2.3 приводятся количество молекул воды, связанных в каркасе льдоподобных структур  $N_{\text{карк}}$  и находящихся в пустотах  $N_{\text{пуст}}$ , а также молярная доля заполнения пустот при различных температурах по Крестову.

При расчете Крестов не учитывал структурных изменений, поэтому зависимость доли молекул воды в пустотах от температуры имеет линейный характер. Маленков, наоборот, пришел к выводу, что концентрация пустотных молекул мало возрастает при повышении температуры.

Т а б л и ц а   2 . 3

Количество молекул воды в молярных процентах в льдоподобных структурах и в пустотах и доля заполнения пустот

Температура, °C	$N_{\text{пуст}}$	$N_{\text{карк}}$	$\gamma$ , %
0	0,137	0,863	31,7
5	0,150	0,850	35,3
10	0,162	0,838	38,7
15	0,175	0,825	42,4
20	0,187	0,813	46,0
25	0,200	0,800	50,0
30	0,213	0,787	54,1
35	0,225	0,775	58,1
40	0,238	0,762	62,5
45	0,250	0,750	66,7
50	0,263	0,737	71,0
55	0,276	0,724	76,2
60	0,288	0,712	80,9
80	0,330	0,660	100

Повышение температуры влияет на сам каркас, ослабляя и разрывая водородные связи между его молекулами. Повышение температуры ведет к нарушению геометрии льдоподобного каркаса и к сближению состояния молекул, находящихся в пустотах каркаса и в нем самом. Выше предельной температуры разделение молекул воды на каркасные и пустотные теряет свой смысл. При таких температурах воду следует рассматривать как смесь молекул с разным числом разорванных водородных связей. В табл. 2.4 показана зависимость между температурой воды, количеством молекул с сохранившейся водородной связью и наличием молекул в разных состояниях (по Buijs, Choppin).

Т а б л и ц а 2 . 4

Температура, °С	Относительное количество молекул воды, %			Количество молекул воды с сохраняющимися водородными связями, %
	без Н-связи	с одной Н-связью	с двумя Н-связями	
0	20	41	39	59
6	27	42	31	52
21	31	42	27	48
34	33	44	23	45
47	36	43	21	42
61	38	43	19	40
72	40	42	18	39

Увеличение числа мономерных молекул при повышении температуры приводит к увеличению объема, приходящегося на одну молекулу воды в свободном состоянии. Увеличение числа разорванных водородных связей приводит к уменьшению размеров роев.

При повышении температуры, сопровождающемся разрывом или искажением водородных связей, энтропия жидкой воды возрастает, а свободная энергия уменьшается. Мономерная вода обладает максимальной энтропией.

Давление оказывает ограничивающее воздействие на тепловое движение молекул воды, что снижает ее структурную температуру, но увеличивает вязкость воды. В то же время давление приводит к частичному разрушению ажурной льдоподобной структуры и более компактному расположению ее молекул. Величина вязкости при этом понижается, а структурная температура повышается. Таким образом, давление, с одной стороны, увеличивает вязкость воды, а с другой стороны – понижает ее. Суммарный эффект влияния давления на структуру воды зависит от того, какое из этих противоположных воздействий преобладает. При низких температурах

скорость трансляционного движения молекул воды еще велика. При приложении давления накладываются ограничения на это движение, которые с избытком компенсируются разрушающим влиянием давления на ажурную структуру воды. Суммарный эффект таких противоположных воздействий оказывается разупорядочивающим и вязкость воды снижается. При температурах выше 30°C баланс смещается в другую сторону и вязкость повышается. Однако главное влияние давление оказывает на водородную связь. По мнению Уоллея, при увеличении давления в воде протекают следующие процессы:

а) упрочнение водородных связей, то есть возрастание степени упорядоченности структуры воды;

б) уменьшение расстояния между атомами кислорода O...O соседних молекул воды;

в) возникновение структуры с более плотной упаковкой молекул воды путем изгибания водородных связей, что ослабляет их и приводит к увеличению расстояний между наиболее близко расположенными атомами кислорода O...O, то есть к сжатию самих молекул воды.

Эти процессы приводят как к увеличению, так и к уменьшению дипольных моментов (ДМ) системы O—H...O. При больших расстояниях между атомами кислорода O...O дипольный момент соответствует ДМ для молекулы воды, который в 1,5 раза меньше указанного показателя молекулы воды в системе с водородными связями. При уменьшении расстояний O...O ДМ будет возрастать вследствие возникновения поляризации между атомами кислорода в системе O—H...O. При дальнейшем уменьшении расстояния O...O водородная связь будет стремиться к симметрии, а дипольный момент системы – к нулю.

Особенно чувствительна структура жидкой воды к воздействию внешних полей различной природы. При действии электромагнитного поля многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют, что активированная под воздействием этого поля вода обладает структурной релаксацией. До последнего времени воду рассматривали как равновесную систему. При снятии внешних воздействий все вызванные ими изменения структуры и свойств воды должны в течение  $10^{-9}$  с исчезнуть, и структура воды должна самопроизвольно вернуться в исходное состояние. Однако, как показали исследования, измененная структура активированной воды постепенно в течение 3...5 часов приближается к структуре исходной воды.

Болгарские ученые Держанский, Константинов и Клисурянов пропустили непрерывный поток дистиллированной воды через аппарат с электромагнитами. Аппарат периодически включали и выключали. Из аппарата вода непрерывно поступала в установку ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). Электромагнитное поле приводило к прецессии протонов воды, сопровождаемой поглощением определенной точно измеряемой энергии. Ве-

личина такого сигнала релаксирует и сигнал медленно затухает. Релаксация зависит от взаимодействия протона со структурированной водой. Было показано, что после предварительной магнитной обработки время протонной релаксации возросло на 0,1%, что является существенным.

Джоши и Камат, работая с тридистиллатом воды, установили, что разница в величине концентрации ионов водорода (pH), возникшая под воздействием магнитного поля, не исчезает и через 10 дней после снятия магнитного поля. Она не меняется даже при доведении «омагниченной» воды до кипения и последующем ее охлаждении, замораживании и последующем нагревании.

Мчедлов-Петросян и другие исследователи для определения структурной релаксации воды использовали импульсную методику спин-эха ЯМР. Измерялась спин-решеточная релаксация  $T_1$ . Природную воду обрабатывали на многополюсном аппарате при разных напряженностях поля (от 23,8 до 200 кА/м). Установлено значительное изменение величины  $T_1$  при определенной напряженности магнитного поля. Отношение амплитуды сигнала спин-эха, измеренной при различных напряженностях магнитного поля, к амплитуде сигнала при нулевом поле имеет минимум при определенных значениях напряженности поля. Авторы исследования объясняют это структурной релаксацией воды, которая зависит от напряженности магнитного поля и примесей, содержащихся в воде.

Рядом исследователей обнаружена периодичность изменения свойств воды от продолжительности пребывания в магнитном поле и его напряженности. Они высказали предположение, что под действием магнитного поля происходит или разрушение ассоциатов молекул воды, или изменение ориентации ядерных спинов водорода в молекуле воды.

В силовых линиях магнитного поля происходит поляризация электронных облаков в молекулах воды. При этом в них возникает индуцированный магнитный момент, направленный противоположно моменту внешнего поля, который вызывает разрыв водородных связей и изменение структуры воды.

Однако энергетическое воздействие на воду магнитных полей очень мало. При намагничивании одного моля воды магнитные поля напряженностью в 1000 и 10000 эрстед производят работу, равную  $10,45 \cdot 10^{-11}$  и  $10,45 \cdot 10^{-9}$  кДж соответственно, в то время как энергия водородной связи равна 12,54...16,72 кДж/моль. Водородная связь в миллиарды раз превышает работу магнитного поля. Группа казанских ученых предложила свою оригинальную гипотезу о влиянии магнитного поля на свойства воды. Эти ученые рассматривают «ядерную» структуру воды, связанную с той или иной ориентацией спинов протонов в отдельных ее молекулах. Авторы гипотезы выделяют две модификации молекул воды: *o*- и *n*-модификацию. В *o*-модификации спины ядер обоих атомов водорода ориентированы в одну сторону, а в *n*-модификации – в противоположных направлениях.

Достигаемые эффекты по электромагнитной обработке воды отличаются неустойчивостью. Результаты электромагнитной обработки воды невоспроизводимы, поэтому процессы, связанные с изменением структурных характеристик воды, не могут рассматриваться на основе термодинамики равновесных систем.

В 1967 году было открыто явление химической поляризации ядер атомов. Все химические процессы сопровождаются перегруппировками ядер и перестройками электронных оболочек. Самой важной характеристикой этих процессов является энергия. Поэтому анализ химических процессов и реакционной способности веществ должен производиться с энергетической точки зрения.

Следует учитывать, однако, что электроны и многие ядра обладают собственными моментами количества движения, и законы их сохранения оказывают влияние на направление химических реакций и на их энергетику. В химических реакциях замещения, диссоциации, рекомбинации, присоединения, диспропорционирования, переноса электрона собственный момент количества движения электронов и ядер сохраняется. Но есть такие химические реакции, в которых реализуются долгоживущие состояния, в которых возможны переходы между состояниями с разной спиновой мультиплетностью, поэтому момент количества движения электронов и ядер не сохраняется. Примером таких состояний являются радикальные пары, которые предшествуют химическим процессам рекомбинации или диспропорционирования. Время жизни долгоживущих состояний составляет  $10^{-11} \dots 10^{-8}$  с. Этого времени достаточно, чтобы могли произойти переходы между состояниями с разной спиновой мультиплетностью, между триплетом и синглетом. Эти переходы сопровождаются изменениями электронного и ядерного спинов.

Изменить момент количества движения электронов и ядер можно слабым воздействием, например, с помощью радиочастотного поля. Но в этом случае для изменения спина требуется большее время. При напряженности магнитного поля, равной 1 эВ, время, необходимое для перехода электрона в состояние с другой спиновой мультиплетностью, составляет  $\sim 4 \cdot 10^{-7}$  с, протона –  $3 \cdot 10^{-4}$  с. В таком изменении спинов состоит сущность явлений электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Несохранение моментов количества движения электронов и ядер приводит к магнитным эффектам химических реакций: химической поляризации ядер и влиянию магнитного поля на скорость химических реакций.

Существуют и другие условия несохранения спинов электронов и ядер. Наиболее важное из них заключается в том, чтобы обменное взаимодействие между электронами партнеров пары было достаточно слабым, так как сильное обменное взаимодействие стабилизирует момент количества движения. Другое условие несохранения момента количества движе-

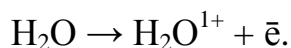
ния электронов и ядер предполагает наличие такого взаимодействия, которое бы индуцировало переходы между спиновыми состояниями и изменяло момент количества движения электронов и ядер. Такими взаимодействиями являются зеемановское и сверхтонкое. Наиболее существенным в слабых полях является сверхтонкое взаимодействие, при котором электрон – ядерная связь сильнее, чем связь электронов и ядер с внешним магнитным полем. В данном случае электрон и ядро ведут себя как единая спиновая система, и изменение электронного спина компенсируется одновременным изменением ядерного спина. Это и приводит к магнитным эффектам в химических реакциях. Именно сверхтонкие взаимодействия и наблюдаются при действии магнитных полей на жидкую воду. В твердых веществах, в реакциях, протекающих с участием радикальных пар, уменьшение диффузионной подвижности благоприятствует магнитным эффектам.

После слабых механических воздействий и перемещений в магнитном поле также наблюдается временное изменение структуры и свойств воды. Многочисленные исследования показывают, что при перемещении бидистиллята в пространстве изменяются поверхностное натяжение и электропроводность воды. Отмечено аномальное изменение электропроводности в покоящейся и движущейся воде.

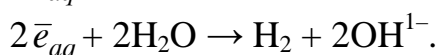
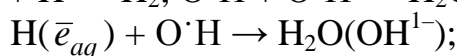
Ультразвуковые поля вызывают свечение воды – сонолюминесценцию, которая объясняется баллоэлектрическим механизмом электризации кавитационных пузырьков и электрическим пробоем. При действии на воду ультразвуковых колебаний возникают кавитационные пузырьки, в которых развивается температура до  $10^4$  К. В кавитационных пузырьках происходит возбуждение и расщепление молекул воды на радикалы  $\dot{H}$  и  $O\cdot H$ . Предполагается также ионизация молекул воды с образованием гидратированных электронов с присоединенными к ним нейтральных молекул воды. Состав конечных продуктов ультразвукового разложения воды (сонолиза) зависит от природы растворенного в воде газа: в присутствии инертных газов возможно образование  $H^{1+}$ ,  $OH^{1-}$ ,  $\bar{e}_{aq}$ ,  $H_2$ ,  $H_2O_2$ , при наличии кислорода в воде –  $(HO_2)^{3-}$ ,  $O_2$ ,  $OH^{1-}$ ,  $H_2O_2$ , а при наличии водорода –  $\bar{\gamma}$ ,  $H^{1+}$ ,  $\bar{e}_{aq}$ ,  $H_2$  (здесь  $\bar{e}_{aq}$  – свободный электрон, образующийся в воде;  $\bar{\gamma}$  – фотон).

Влияние радиоактивного излучения на структуру и свойства воды было отмечено еще в 1901 году Пьером Кюри и Дебьерном. В 1914 году Дебьерн высказал предположение о возможности образования радикалов  $\dot{H}$  и  $O\cdot H$  при облучении воды. Согласно современным представлениям процесс взаимодействия ионизирующего излучения с водой делится на три стадии: 1) физическую; 2) физико-химическую и 3) химическую. Продолжительность первой стадии составляет  $<10^{-13}$  с. За это время вдоль трека образуются ионы  $H_3O^{1+}$  и возбужденные молекулы воды:





Длительность второй стадии составляет  $10^{-11}$  с. Продукты, образующиеся на первой стадии, на второй претерпевают ряд превращений, приводя систему в тепловое равновесие. Вторичные электроны обладают энергией, достаточной для ионизации нескольких других молекул воды. Группы ионов, возникающих таким путем, называются «шпорами». Так возникают атомы Н, электроны и радикалы  $\text{O}\cdot\text{H}$  и, возможно,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . На третьей стадии радикальные продукты вступают в различные химические реакции. В местах высокой их концентрации (в «шпорах») или вблизи них за время  $10^{-9} \dots 10^{-8}$  с происходят процессы рекомбинации с образованием молекулярных продуктов радиолиза воды  $\bar{\gamma}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



В случае облучения электронами с энергией 1...2 МэВ, имеющих величину линейной передачи энергии 0,2 эВ/нм, энергия передается воде порциями в среднем по 100 эВ, и среднее расстояние между отдельными точками, где происходят акты ионизации и возбуждения, составляет 500 нм. Радикалы  $\dot{\text{H}}$  и  $\text{O}\cdot\text{H}$ , образующиеся в пределах небольшой «шпоры» рекомбинируют или диффундируют в объем раствора, где вступают в реакции с растворенным веществом. На величину радиолиза воды оказывают влияние концентрация растворенных веществ, рН среды, агрегатное состояние воды и другие факторы. Так, при облучении льда или замороженных растворов выход радиолитических превращений значительно ниже, чем в жидкой воде.

На структуру воды действуют не только искусственные, но и слабые естественные поля. Пиккарди установил зависимость скорости оседания коллоидных частиц от характера солнечной активности, определяющей изменения ионосферы Земли, и от магнитных бурь. Поскольку ход любой реакции в воде определяется ее свойствами, постольку можно считать доказанным восприимчивость воды к космическим возмущениям. На свойства воды влияет также поле силы тяжести. По модели Аджено кольцевые структуры молекул воды, возникающие с помощью водородных мостиков, способны образовывать линейные цепи. Ориентация таких цепей зависит от энергии гравитационного поля. Чем выше энергия этого поля, тем ориентация цепей будет строже и увеличится упорядоченность структуры воды, а вместе с ней изменятся и ее физические и химические свойства.

Структура связанной воды, например, адсорбированной на поверхности пород или минералов, различной природы адсорбентов, отличается от структуры воды в свободном состоянии. Так, в свободном состоянии молекулы воды взаимодействуют только друг с другом. При наличии адсорбирующей поверхности ближайшие к ней молекулы воды испытывают

влияние ее активных центров. Это приводит к искажению структуры воды, к ориентации ее молекул относительно активных адсорбционных центров.

Поверхность адсорбента энергетически неоднородна. Рельеф поверхности адсорбента состоит из энергетически неравноценных «ям». Когда молекулы воды попадают в эти энергетические ямы, то теряют часть своей энергии и ограничивают свое движение пределами этих «ям». Активные центры поверхности оказывают влияние на активированные скачки молекул воды. Прежде всего изменяется их частота. Изменение частоты скачков зависит от таких факторов, как химическая природа и концентрация активных центров, их геометрическое расположение и расстояние молекул воды от поверхности адсорбента. Адсорбция молекул воды на активных центрах поверхности твердого тела носит динамический характер. Адсорбированные молекулы не полностью теряют свою способность к трансляционным перемещениям. Основная формула адсорбции имеет вид:

$$N_{\text{ад}} = nt, \quad (2.3)$$

где  $N_{\text{ад}}$  – количество молекул воды, приходящихся на единицу поверхности;  $n$  – число молекул, ударяющихся за единицу времени об единицу площади поверхности;  $t$  – среднее время пребывания молекулы у поверхности.

При понижении температуры величина  $t$  будет возрастать, а адсорбция увеличиваться. Энергия адсорбции непостоянна по всей поверхности адсорбента. Молекулы воды адсорбируются, прежде всего, на наиболее активных центрах поверхности, где энергия адсорбции имеет максимальное значение.

На активных центрах теплота смачивания, которая является количественной мерой энергии адсорбции, на 30...50% больше теплоты смачивания на неактивных центрах.

Непостоянство энергии адсорбции на поверхности адсорбента способствует нарушению структуры воды. Так, в тетраэдрическом слое глинистых минералов расстояние между активными центрами равно ~0,55 нм, а молекулы воды в льдоподобных структурах отстоят друг от друга на 0,278 нм. Поэтому адсорбированные на активных центрах молекулы воды, занимая площадь, равную не более 1,08 нм на каждую молекулу, не могут образовать мономолекулярный слой.

Молекулы связанной на поверхности адсорбента воды образуют цепочечные или плоские конфигурации. Последние отвечают анизотропности среды, вызванной наличием электрического поля вблизи от поверхности адсорбции. Активные центры твердой поверхности оказывают влияние не только на адсорбированные молекулы воды, но и на те молекулы, которые несколько удалены от поверхности адсорбента.

Многие исследователи считают, что адсорбция молекул воды на твердой поверхности является полислоистой. Первый слой воды имеет наиболее

искаженную структуру, поэтому вызывает поляризацию второго слоя молекул воды. Толщина пленки воды, в пределах которой происходит искажающее воздействие поверхности адсорбции, определяется конкуренцией между этим воздействием и размывающим тепловым движением молекул воды. Слой молекул воды, энергия притяжения которого к твердой поверхности равна энергии теплового движения, является граничным для такой водной пленки. Толщина пленки связанной воды в большей степени зависит от химической природы адсорбента, его свободной поверхностной энергии, геометрической формы и изменяется в широких пределах для разных систем. Так, по данным Овчаренко толщина пленки на поверхности кварца может изменяться от 3,2 до 279,0 нм, а число слоев воды в пленке – от 12 до 1340. На поверхности стекла толщина пленки воды равна 100,0 нм; на поверхности песка – 700,0...1000,0 нм; на поверхности частиц глины – 10,9 нм, а на поверхности  $\text{TiO}_2$  – 1,5 нм.

Адсорбированные молекулы воды переходят в неподвижное состояние, теряют свою индивидуальную кинетическую энергию и выделяют ее в виде теплоты смачивания. Основную часть этой энергии дают слои воды с наибольшей степенью искажения структуры. Например, на геле кремнезема в выделении теплоты смачивания участвуют три мономерных слоя воды. Количество выделяемой теплоты смачивания зависит не только от величины адсорбирующей поверхности, но и от ее минерального состава и степени совершенства внутренней структуры частиц адсорбента. Так, по данным Роде наблюдается корреляция между величиной теплоты смачивания и величиной отношения  $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$  в частицах минералов. Чем больше кремнезема входит в состав минерала, тем больше выделяемая теплота смачивания. Минералы со строго упорядоченной структурой дают меньшую теплоту смачивания, чем минералы, структура которых несовершенна. Воздействие твердой поверхности минеральных частиц приводит к увеличению вязкости воды.

Имея такую уникальную, чувствительную к различным воздействиям структуру, вода играет огромную роль как в процессах жизнедеятельности, так и в процессах, протекающих в неживой природе, в том числе в процессах коррозии.

Среди многочисленных процессов, осуществляющих связь в живом организме, значительное влияние оказывают процессы, связанные с изменениями структуры воды: в организме вода участвует в передаче «сигналов» в процессах с обратными связями.

Молекулы воды связаны водородными связями, поэтому только в воде существуют специфические механизмы переноса протона, отсутствующие в других жидкостях. Вода в организме находится в упорядоченном состоянии. Протон, подходя с одной стороны к цепочке молекул воды, связанных водородной связью, вызывает появление свободного протона с другой стороны цепочки. Этим обуславливается высокая подвижность

протона в жидкой воде и льде. Так как упорядоченность структуры во льде больше, то и подвижность протонов в структуре льда больше в 100 раз.

Подвижность протона однозначно определяется степенью упорядоченности воды. Аналогично может быть осуществлен перенос электрона в воде по цепочке водородных связей. Перенос происходит путем миграции водородного атома (протон + электрон), причем каждый атом переходит только на одну водородную связь, в результате избыточный электрон может быстро переместиться на большие расстояния.

Поскольку перенос заряда идет по водородным связям воды, постольку структура воды играет роль регулирующего агента в реакциях, протекающих с переносом заряда.

Структура воды зависит от характера и количества растворенных веществ. В этом случае вода играет роль «линии связи» и устройства обратной связи. Если в воде протекает какая-либо реакция, то изменяется степень упорядоченности воды, которая зависит от концентрации реагирующих веществ. Здесь возможны варианты самоуправляющейся реакции и управляемой реакции. Если степень упорядоченности воды зависит от концентрации реагента или продуктов реакции, то возможно самоуправление; если степень упорядоченности воды зависит от концентрации веществ, которые не участвуют в реакции, то реакция управляемая.

В системах, в которых скорость реакции зависит от структуры воды, а структура зависит от концентрации реагирующих веществ и температуры, возможны автоколебательные процессы. Если продукты реакции увеличивают степень упорядоченности воды, а температура при этом не повышается, то в системе протекает автокаталитическая реакция. Если автокаталитическая реакция протекает с выделением тепла, то возникают автоколебания релаксационного характера.

Вода – это полярный растворитель. Зависимость структуры воды от температуры, давления, природы и концентрации растворенных ионов, внешних полей сказывается на ее растворяющей способности.

Диэлектрическая проницаемость, определяющая свойства воды как растворителя, определяется величиной ориентационной поляризации среды, образующейся под влиянием электрического поля свободного заряда. В воде электрическое поле создается за счет существования у молекул воды электрического дипольного момента. Большая величина последнего обуславливает аномально высокие значения диэлектрической постоянной воды. В то же время величина дипольного момента находится в прямой зависимости от высокой степени упорядоченности расположения молекул воды в ее структуре, ибо постоянный дипольный момент молекулы воды, определяемый несимметричностью ее строения, невысок. Образование водородной связи между свободными молекулами воды эквивалентно появлению диполя, положительно заряженная часть которого располагается на протоне, а отрицательная – в центре деформированного электронного об-

лака, создаваемого парой неподеленных электронов атома кислорода. Возросший при этом дипольный момент молекул воды приводит к одновременному увеличению поляризации последней, а вместе с ней – и способности к растворению ионов.

Таким образом, значительная поляризация связи О–Н в молекуле воды, а также свойства воды как полярной жидкости определяются существованием водородных связей. Собственная полярность связи О–Н невелика.

У мономерной воды, молекулы которой полностью свободны от водородной связи и обладают только собственным дипольным моментом, величина диэлектрической постоянной не намного выше той, которая свойственна неполярным жидкостям. Вместе с диэлектрической постоянной у мономерной воды резко снижается способность к растворению ионов. Прочносвязанная вода по структуре близка к мономерной. Величина диэлектрической постоянной для связанной воды в среднем равна 2,2 против 80,8 для свободной воды при комнатной температуре, а способность к растворению ионов понижена, вплоть до полного исчезновения.

Диэлектрическая проницаемость связанной воды зависит от диэлектрической постоянной минерала, на котором она адсорбирована. Вызванные какими-либо причинами перемены в кристаллической структуре минерала, которые сопровождаются изменением его диэлектрических свойств, приводят к изменению диэлектрической проницаемости связанной воды, а значит, и ее растворяющей способности. С уменьшением диэлектрической проницаемости воды и при одновременном снижении степени поляризации молекул воды гидратные оболочки ионов нарушаются и растворенные частицы начинают объединяться в ионные ассоциаты, которые являются зародышами кристаллической фазы и выполняют функции центров кристаллизации при выпадении солей из раствора в процессе уменьшения его растворяющей способности. Таким образом, растворяющая способность воды определяется особенностями ее структуры.

Растворяющая способность воды зависит от температуры. При понижении температуры увеличивается количество молекул, объединенных водородными связями, и величина диэлектрической постоянной системы. Возрастает интенсивность ион-дипольного взаимодействия, так как значительную поляризацию связи О–Н вызывают существующие в воде водородные связи. При повышении температуры водородные связи разрываются и искажаются, диэлектрическая проницаемость уменьшается, а вместе с ней снижается и способность воды удерживать ионы в гидратированном состоянии.

Таким образом, при повышении температуры растворяющая способность воды должна уменьшаться, а при понижении – увеличиваться. Если каким-либо способом изменить структурную температуру воды, сохраняя ее фактическую температуру, то последнее предположение верно. Напри-

мер, если в воду добавить ионы, повышающие степень упорядоченности ее и снижающие структурную температуру, то растворяющая способность воды увеличивается, так как возрастает ее полярность.

Однако зависимость между растворимостью тех или иных веществ и температурой раствора является неодинаковой и сложной. Так, растворимость сульфатов и карбонатов при повышении температуры вначале увеличивается, а затем начинает уменьшаться и при 250...300°C в несколько раз меньше, чем при 25°C. Хлориды растворяются лучше при более высоких температурах, а фосфаты – наоборот. Растворимость большинства химических соединений, в том числе и природных минералов, при повышении температуры имеет экстремум или носит колебательный характер. Теории, способной предсказать растворимость, в настоящее время не существует, что объясняется сложностью процесса растворения. При повышении температуры наряду с разрывом водородных связей и уменьшением диэлектрической проницаемости воды происходит интенсификация теплового движения молекул, благодаря этому облегчается распад кристаллической решетки растворяемого вещества, поэтому растворимость увеличивается. Помимо этих разнонаправленных явлений на процесс растворения оказывают влияние многие другие явления: электролитическая диссоциация, электростатические взаимодействия Дебая–Гюккеля, взаимная поляризация, способность веществ к комплексообразованию и т.д. Процессы, связанные с нарушением взаимной упорядоченности молекул воды, являются общими для всех водных растворов, все остальные явления определяются индивидуальными свойствами растворяющихся соединений.

Если растворенные в воде ионы оказывают влияние на структуру воды, то и цепочки молекул воды, связанные водородными связями, оказывают влияние на взаимодействие между растворенными ионами, обусловленное именно этими цепочками. Эти взаимодействия носят квантовомеханический характер. Растворенная частица возмущает электронные оболочки ближайшей молекулы воды. Эти взаимодействия учитываются как силы отталкивания и считаются короткодействующими.

Сильная связь между молекулами воды приводит к тому, что вся цепочка с квантовомеханической точки зрения является единым целым, вследствие чего возмущение, вызванное наличием растворенной частицы на одном конце цепочки, может чувствоваться на значительных расстояниях. Это возмущение, прежде всего, сказывается на силах отталкивания, действующих на частицу, находящуюся на другом конце цепочки. Это значит, что силы отталкивания, действующие на катион, должны в определенной степени зависеть от структуры электронных оболочек анионов и других катионов, находящихся в растворе.

Специфичность этого влияния будет тем более дальнodelейственна, чем упорядоченнее будет структура воды. Вещество, меняющее упорядоченность структуры воды, меняет растворимость и других веществ, и это мо-

жет приводить к образованию обратных связей. Влияние на силы отталкивания, передаваемое по цепочке водородных связей и вызванное каким-то веществом, может увеличивать растворимость одних видов частиц и уменьшать растворимость других. Все будет определяться структурой электронных оболочек этих частиц.

Влияние степени взаимной упорядоченности молекул воды на ее реакционную способность хорошо показывают открытия в области изучения химических реакций, протекающих в замерзших водных системах. Американские ученые Грант и Кларк установили, что некоторые биохимические реакции наиболее энергично протекают не в жидкой воде, а во льде. Наибольшая скорость при этом наблюдалась в интервале температур от  $-8$  до  $-28^{\circ}\text{C}$ . Поскольку диффузия в структуре льда затруднена, то причиной стимулирования химических реакций являются особые структурные свойства замерзшей воды.

Таким образом, вода – это ассоциационно-диссоциационная бертоллидная динамическая система. Реакционная способность воды зависит от степени упорядоченности ее структуры. Химические, физико-химические и физические воздействия оказывают влияние на степень упорядоченности структуры воды.

Вода – это динамическая система с высокой концентрацией атомов водорода (ядерных спинов), поэтому в воде возможны химическая поляризация ядер и сверхтонкие взаимодействия. Это позволяет утверждать, что именно вода обуславливает развитие цепных радикальных процессов в динамических неорганических самоорганизующихся системах с обратной связью, которую осуществляют протоны по цепочкам водородных связей.

### **2.3.2. Природные воды. Классификация и свойства**

Физико-химические свойства природных вод, контактирующих с бетоном и железобетоном, зависят от химического состава, концентрации растворенных солей и газов, щелочно-кислотных свойств и окислительно-восстановительного потенциала. Общая минерализация природных вод определяется как климатическими условиями, так и породами, соприкасающимися с водой. Она колеблется в широких пределах – от  $10\text{ мг/дм}^3$  в районах с холодных климатом до нескольких десятков граммов на  $1\text{ дм}^3$  для теплых пустынных областей.

В водах, являющихся средой для бетона и железобетона, растворены наиболее широко распространенные в природе неорганические соли: сульфаты, хлориды и карбонаты натрия, кальция, магния, а также гидрокарбонаты кальция и магния.

Главнейшими ионами, определяющими химический состав природных вод, являются:  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ .

Для пресных вод со слабой минерализацией наиболее характерно наличие ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ , образующих с катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  труднорастворимые соли. Воды с умеренной и повышенной минерализацией содержат значительное количество сульфатов. В высокоминерализованных водах основными солями являются хорошо растворимые хлориды.

Активная концентрация ионов водорода (или pH) в воде – одна из важнейших ее характеристик, определяющая соотношение различных ионов в воде. Кроме активной концентрации ионов водорода  $\text{H}^+$  различают общую, или титруемую, кислотность и щелочность. Соотношение между ними зависит от степени диссоциации кислоты или щелочи. Для сильных кислот или оснований со степенью электролитической диссоциации более 30% в разбавленных водных растворах разница между активной и общей кислотностью или щелочностью практически равна нулю. В поверхностных речных, озерных и морских водах pH колеблется от 4,5 до 8,5, а в почвах – от 4,0 до 9,0. Исключение составляют воды, находящиеся вблизи окисляющихся сульфидов,  $\text{pH} < 2$ , а в районах с сухим и жарким климатом  $\text{pH} > 9,0$ . В интервале pH от 4,0 до 8,5 полностью растворимыми являются только соли щелочных металлов – калия и натрия и в меньшей степени щелочноземельных металлов – кальция и магния, а также галогенид-ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{F}^-$ . Большинство солей металлов растворимы в форме катионов только в кислых растворах, но при повышении pH выпадают из водного раствора в виде гидроксидов или основных солей. Гидроксиды амфотерных элементов при переходе pH в щелочную область растворяются с образованием комплексных кислородных анионов. По величине pH природные воды делятся на четыре группы:

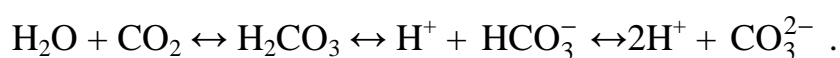
- 1) сильнокислотные воды с  $\text{pH} < 3$ . Кислотность в них обусловлена наличием свободной серной или соляной кислот;
- 2) кислые и слабокислые воды с pH от 3 до 6,5. Кислотность в них зависит от органических кислот и уголекислоты;
- 3) нейтральные и слабощелочные воды с pH от 6,5 до 8,5, что обусловлено наличием  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ;
- 4) сильнощелочные воды с  $\text{pH} > 9,0$ , что определяются наличием карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Чаще всего встречаются вторая и третья группы.

Другой важной характеристикой природных вод является величина их окислительно-восстановительного потенциала  $Eh$ . Наличие растворенного кислорода в воде и контакт ее с воздушными массами, содержащими свободный кислород, способствуют протеканию окислительных процессов в природных водах. Окислителями могут быть и другие элементы, способные присоединять электроны. При уменьшении содержания кислорода в воде, она становится более восстановительной и менее окислительной. Когда в воде кислорода нет, то в ней растворяются такие газы, как  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . При этом окислительно-восстановительный потенциал  $Eh$  мал и имеет

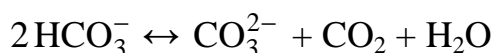


значение менее 0,1 В. В природных водах кислород поглощается в результате биохимического процесса и окисления органических веществ. В окислительно-восстановительных процессах участвуют и ионы водорода  $H^+$ , поэтому потенциала  $Eh$  зависит от pH. Указанный потенциал определяет соотношение различных форм элементов в воде. Поверхностные и грунтовые воды, содержащие кислород, имеют  $Eh$  от 0,1 до 0,5 В. Болотные воды имеют pH от 3,0 до 6,0, а  $Eh$  – от 0,1 до –0,1 В. Самыми распространенными ионами в природных водах являются ионы натрия  $Na^+$ . Большая часть ионов натрия компенсируется ионами хлора  $Cl^-$ , значительная часть – сульфат-ионом  $SO_4^{2-}$  и меньшая часть – карбонат-ионами  $CO_3^{2-}$ . С повышением минерализации воды увеличивается содержание ионов  $Na^+$ . В морской воде содержание натрия составляют 84% от массы всех катионов. Ионов калия  $K^+$  в природной воде немного – всего 4...10%. Ионы кальция  $Ca^{2+}$  преобладают в слабоминерализованных водах. При повышении минерализации количество катионов  $Ca^{2+}$  понижается из-за низкой растворимости солей кальция  $CaSO_4$  и  $CaCO_3$ , поэтому в природных водах содержание ионов  $Ca^{2+}$  меньше 1 г/дм<sup>3</sup>. Катионы магния  $Mg^{2+}$  присутствуют во всех природных водах, чему способствует лучшая растворимость  $MgSO_4$  и  $Mg(HCO_3)_2$  по сравнению с гипсом и  $Ca(HCO_3)_2$ . В минерализованных природных водах содержание катионов  $Mg^{2+}$  доходит до нескольких граммов. Наиболее распространенными анионами в природных водах являются ионы хлора  $Cl^-$ . Содержание их колеблется от следов до сотен граммов на 1 дм<sup>3</sup>. Содержание сульфат-ионов  $SO_4^{2-}$  лимитируется содержанием ионов  $Ca^{2+}$ . Если концентрация ионов кальция невелика, то содержание ионов  $SO_4^{2-}$  в воде может доходить до 10 г/дм<sup>3</sup>. Сульфат-ионы  $SO_4^{2-}$  преобладают в умеренно минерализованных водах рек и озер, а при понижении минерализации в воде становится больше гидрокарбонат-ионов  $HCO_3^-$ , которые являются составной частью большинства природных вод. Кроме кислых они преобладают в водах с низкой и умеренной минерализацией и в пресных водах. Содержание ионов  $HCO_3^-$  в водах лимитируется содержанием в них ионов  $Ca^{2+}$ , а свободная углекислота, наоборот, увеличивает их содержание. Из-за низкой растворимости  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$  ионы  $CO_3^{2-}$  в природных водах практически не встречаются или содержание их не более нескольких мг/дм<sup>3</sup>, за исключением сильнощелочных вод. В природных водах устанавливается подвижное химическое равновесие между различными формами угольной кислоты (основное карбонатное равновесие):



В зависимости от pH в воде будут устойчивыми определенные формы угольной кислоты. Наиболее распространена система природных вод, содержащая свободную угольную кислоту ( $CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$ ) и гидро-

карбонаты. Связная угольная кислота и карбонат-ион  $\text{CO}_3^{2-}$  находятся только в щелочных водах с  $\text{pH} > 8,4$ . Если содержание свободной угольной кислоты в воде соответствует равновесному содержанию гидрокарбонатов ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ ), то такая свободная угольная кислота называется равновесной. В такой воде выполняется основное карбонатное равновесие, и состав такой воды не будет изменяться при прохождении по трубам, при контакте с бетоном и карбонатными породами. Нарушение карбонатного равновесия сопровождается переходом одних форм угольной кислоты в другие. Соотношение между различными формами угольной кислоты



указывает направленность этих изменений. Если в воде содержание свободной угольной кислоты больше, чем соответствующее состоянию равновесия, то согласно принципу Ле Шателье, часть свободной угольной кислоты будет взаимодействовать с карбонатами, в частности, с карбонатом кальция  $\text{CaCO}_3$ , переводя его в более растворимый гидрокарбонат кальция:



Эта реакция будет продолжаться до установления состояния равновесия, соответствующего изменившимся условиям. Избыток свободной угольной кислоты над равновесной взаимодействующей с карбонатом кальция называется агрессивной угольной кислотой. Природные воды, содержащие избыток свободной угольной кислоты над равновесной, считаются агрессивными по отношению к бетону. Превышение концентрации гидрокарбонатов в воде по сравнению со свободной угольной кислотой смещает равновесие выше приведенной реакции влево, что ведет к отложению труднорастворимого карбоната кальция, в том числе на поверхности бетонных сооружений. Соотношение ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в природных водах определяется величиной  $\text{pH}$ . Это соотношение показано в табл. 2.5.

Сероводород  $\text{H}_2\text{S}$  в природных водах присутствует как в молекулярно-растворенном состоянии, так и в виде ионов  $\text{HS}^-$  и  $\text{S}^{2-}$ , соотношение которых также зависит от  $\text{pH}$ . Сероводород присутствует в кислой среде,  $\text{HS}^-$  – в нейтральной и щелочной, а содержание иона  $\text{S}^{2-}$  составляет всего 0,002% при  $\text{pH}=10$ . Содержание сероводорода в природных водах не превышает  $100 \text{ мг/дм}^3$ . В природных водах в небольших количествах присутствуют и ионы аммония  $\text{NH}_4^+$ , которые появляются в результате бактериального разложения отмерших растительных и животных организмов. Содержание ионов  $\text{NH}_4^+$  не превышает нескольких  $\text{мг/дм}^3$ .

Т а б л и ц а 2.5

Соотношение ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в природных водах  
в зависимости от pH

Формы уголь- ной кислоты	Содержание в зависимости от pH, %							
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
$\text{H}_2\text{CO}_3$	99,70	97,00	76,70	24,99	3,22	0,32	0,02	–
$\text{HCO}_3^-$	0,30	3,00	23,30	74,98	96,70	95,84	71,43	20,00
$\text{CO}_3^{2-}$	–	–	–	0,03	0,08	3,84	28,55	80,00

Химический состав и степень минерализации грунтовых вод определяются минералогическим составом горных пород и почв, лежащих на пути их движения, а также климатическими условиями данного района. Основными ионами в грунтовых водах являются ионы:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ . Грунтовые воды делятся на два вида: воды выщелачивания и воды континентального засоления. Химический состав грунтовых вод разнообразен и зависит от типа месторождения, в районе которого проходит поток грунтовых вод. В районе месторождений каменной соли для грунтовых вод характерно повышенное содержание хлоридов. Если грунтовые воды контактируют с гипсовыми породами, то в воде повышенное содержание сульфатов (до 3...5 г/дм<sup>3</sup>). Там, где залегают подзолистые и лесные почвы и выпадают обильные осадки, образуются слабокислые грунтовые воды. Грунтовые воды выщелачивания характерны для тундры, тайги, лесостепей и некоторой части степных районов.

Грунтовые воды континентального засоления встречаются в сухих степях, полупустынях и пустынях, где мало атмосферных осадков и большая скорость испарения воды. Перечисленные зоны представляют собой сложное сочетание участков засоления и рассоления. Грунтовые воды участков засоления характеризуются высокой степенью минерализации легко растворимыми солями, такими как  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Для участков рассоления, наоборот, грунтовые воды характеризуются низкой степенью минерализации гидрокарбонатно-натриевыми и реже сульфатно-натриевыми солями.

При строительстве подземных сооружений представляют интерес междупластовые воды. В отличие от грунтовых вод, эти воды имеют более или менее постоянный химический состав для каждого горизонта. Степень минерализации, ионный состав вод, а значит, и их агрессивность по отношению к бетону могут быть различными. Речные воды слабо минерализованы и могут характеризоваться выщелачивающей агрессивностью. Это относится к рекам северных районов, а также Сибири и Дальнего Востока. Углекислотная агрессивность в речной воде чаще всего встречается в верховьях рек, особенно в тех местах, где они берут начало из болотистых

мест. Воды рек южных районов страны имеют повышенную минерализацию за счет сульфат-ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . Химический состав вод озер колеблется в широких пределах и зависит от того, есть ли из них сток воды, что определяется климатическими условиями и рельефом местности. Минерализация озерных вод самая разнообразная – от 20 мг/дм<sup>3</sup> в озерах северных районов до 360 г/дм<sup>3</sup> в озерах Закавказья. Озерные воды характеризуются всеми видами агрессии по отношению к бетону. Воды морей и океанов сильно минерализованы. Основными компонентами этих вод являются хлориды и сульфаты натрия и магния.

Состав морской воды, %: NaCl – 83,67;  $\text{MgCl}_2$  – 8,5;  $\text{MgSO}_4$  – 3,6;  $\text{CaSO}_4$  – 4,2; KCl – 0,03. Общее содержание сульфат-ионов в морской воде составляет 3000...4000 мг/дм<sup>3</sup>. Такая вода вызывает сульфатную коррозию бетона на портландцементе. Большое содержание хлоридов делает такую воду опасной для арматуры.

Для оценки агрессивности природных вод в основном применяются строительные нормы (СН 249-63). По этим нормам можно оценивать только выщелачивающую, общекислотную, углекислотную, магнизальную, аммонийную, сульфатную, хлоридную и щелочную коррозию. Общие химические свойства воды необходимо рассматривать под углом зрения коррозионного воздействия составных ее компонентов на цементный камень и бетон. Для этого проводят санитарно-химический анализ воды, при котором определяют содержание: 1) грубосuspendированных веществ; 2) сухого и прокаленного остатка; 3) электропроводность; 4) окисляемость; 5) концентрацию растворенного кислорода; 6) то же, свободного хлора; 7) биохимическое потребление кислорода (БПК<sub>5</sub>); 8) активную реакцию воды (рН); 9) кислотность; 10) щелочность; 11) содержание ионов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 12) количество азотсодержащих веществ:  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$ ; 13) жесткость воды; 14) содержание различных форм углекислоты; 15) количество сероводорода; 16) содержание ионов некоторых тяжелых металлов:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

### **2.3.3. Промышленные и хозяйственно-бытовые сточные воды. Классификация и краткая характеристика**

В зависимости от вида и свойств примесей сточные воды делятся на три основных категории: хозяйственно-бытовые (хозяйственно-фекальные); промышленные (производственные) и атмосферные (дождевые).

Загрязнения сточных вод классифицируют по физическому состоянию и по химическому составу.

В зависимости от степени дисперсности загрязнений по фактическому состоянию они делятся на растворенные, коллоидные и нерастворенные.

По химическому составу загрязнения делятся на минеральные и органические.

В зависимости от содержания примесей сточные воды делятся на загрязненные и условно чистые.

Нерастворимыми примесями в сточных водах являются взвеси с размерами частиц больше десятых долей миллиметра, а также суспензии, эмульсии, пены с размерами частиц от десятых долей миллиметра до 0,1 мкм.

Минеральными примесями в сточных водах являются песок, глинистые частицы, зерна руды, шлака, минеральные соли, а также кислоты, основания. Содержатся в сточных водах и растворимые в ней органические кислоты и соединения. Концентрация загрязнений зависит от нормы водоотведения. Чем эта норма больше, тем меньше концентрация загрязнений. Максимальная концентрация загрязнений наблюдается в утренние и вечерние часы, а минимальная – ночью.

В зимнее время концентрация загрязнений в сточных водах выше, чем летом, так как норма водоотведения на одного человека зимой уменьшается. Изменяется по сезонам и температура сточных вод.

Производственные сточные воды разнообразны по составу. Они делятся на следующие группы:

- 1) воды, содержащие преимущественно минеральные загрязнения. Это сточные воды предприятий металлургической промышленности и промышленности строительных материалов;
- 2) воды с преобладанием органических загрязнений. Это воды предприятий пищевой промышленности;
- 3) воды со смешанными загрязнениями (органическими и неорганическими). Это воды предприятий химической промышленности.

При смешении различных сточных вод их компоненты быстро реагируют. Характер взаимодействия определяется степенью минерализации и химическим составом смешивающихся вод. Особенно интенсивно выпадают осадки при смешении вод, содержащих соли-антагонисты, например,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{MgCl}_2$ . При этом в осадок в виде шлама выпадают  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ , а также гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и кремнезем  $\text{SiO}_2$ . При определенных значениях pH и  $Eh$  могут выпадать гидроксиды металлов, сульфиды металлов и выделяться газы:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и др.

При проектировании предприятий необходимо знать не только количество и качество загрязнений в сточных водах, подлежащих спуску в канализацию, но и необходимо устанавливать такие показатели, как способность примесей осаждаться в виде шламов разного минералогического состава, окарины, пыли, песка и всплывать (нефтепродукты, жиры, масла и другие органические вещества); способность сточных вод коагулировать и фильтроваться; их удельную электропроводность, pH, окислительно-восстановительный потенциал  $Eh$ , температуру, скорость движения и ве-

личину напора. От скорости движения сточных вод и физических свойств механических примесей зависит скорость механического износа материала конструкций и условия их застоя. Удельная электропроводность, величина pH – важные характеристики сточных вод, определяющие их коррозионную активность по отношению к бетону и арматуре конструкций. Удельная электропроводность зависит от общей степени ионизации веществ в сточных водах и косвенно определяет их реакционную способность. Величина pH сточных вод определяет степень их агрессивности по общекислотному признаку. По этому признаку сточные воды делятся на два класса: сточные воды с  $\text{pH} > 6,5$  и  $\text{pH} < 6,5$ .

Почвы с pH от 6 до 4 и ниже сильно агрессивны по отношению к железу и стали. Если pH находится в пределах от 6 до 6,5, почвы и сточные воды считаются просто агрессивными. Почвы и сточные воды от 6,5 до 8,5 неагрессивны по отношению к железу.

Окислительно-восстановительный потенциал в значительной степени влияет на соотношение различных форм ионов, содержащихся в сточных водах, а также на степень их агрессивности по отношению к бетону и стали. Если  $Eh$  сточных вод больше нуля, то среда является окислительной, то есть аэробной, и содержит определенное количество кислорода. В окислительной среде такие химические элементы, как сера, хром, ванадий, образуют растворимые соединения: сульфаты, хроматы, ванадаты, а трехвалентное железо  $\text{Fe}^{3+}$  и четырехвалентный марганец  $\text{Mn}^{4+}$  – труднорастворимые соли. В аэробных условиях при величине  $Eh$ , превышающего 0,5 В, и при  $\text{pH}=6,5$  стальные конструкции служат долго. При снижении величины  $Eh$  до 0,4 В при том же значении pH среда становится агрессивной. Среды в сточных водах с  $Eh$  в интервале от 0,3 до 0,1 являются слабо- или умеренно агрессивными по отношению к стали. При  $Eh < 0$  сточные воды становятся анаэробными. В таких водах кислород отсутствует. Вместо кислорода в сточных водах могут быть и контактировать с ней такие газы, как  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$  и другие агрессивные газы. Восстановительные реакции в сточных водах обеспечивают микроорганизмы, разлагающие находящиеся в них органические вещества. В анаэробных условиях  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  переходят в формы с более низкой валентностью, а сульфаты переходят в сульфиды. Наличие  $\text{H}_2\text{S}$  в сточных водах приводит к образованию малорастворимых сульфидов металлов. Анаэробные сточные воды агрессивны по отношению к бетону, а при  $Eh = -0,1\text{В}$  – и к стали. Агрессивность сточных вод зависит от температуры. При повышении температуры от 25 до 70<sup>0</sup>С агрессивность сточных вод возрастает на одну ступень. Скорость омывания конструкций сточными водами и величина напора также вносят определенный вклад в агрессивность их по отношению к бетону и железобетону. К сожалению, очень трудно оценить степень химического воздействия сточных вод, в том числе и природных вод, на структуру бетона и железобетона. Это вызывает определенные трудности в выборе правильных тех-

нологических решений, обеспечивающих долговечность конструкций из бетона и железобетона, омываемых и сточными, и природными водами. Классификация видов химической коррозии В.М. Москвина наиболее полно отражает процессы взаимодействия жидких сред любого химического состава с цементным камнем и бетоном.

#### **2.3.4. Газовоздушная среда. Краткая характеристика**

На протекание химических коррозионных процессов в бетоне и железобетоне большое влияние оказывает характер газовоздушной среды, в которой они эксплуатируются. В состав атмосферного воздуха входят: азот  $N_2$  (78,03%), кислород  $O_2$  (20,99%), аргон  $Ar$  (0,93%), диоксид углерода  $CO_2$  (0,03%), водород  $H_2$  (0,01%) и другие инертные газы. В состав атмосферного воздуха, находящегося в контакте с цементным камнем, входят и водяные пары, количество которых зависит от температуры и атмосферного давления. В связи с колоссальным выбросом автотранспортом и промышленными предприятиями загрязняющих веществ в газовоздушной среде содержатся такие газы, как  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$  и другие.

Перечисленные газы растворимы в воде. Наиболее опасными для бетона и железобетона являются газы  $SO_2$ ,  $NO_2$  и  $H_2S$ ,  $HCl$ , которые растворяются в воде порового пространства цементного камня и вызывают его кислотную коррозию. Основным компонентом, влияющим на состав твердой и жидкой фазы цементного камня, является диоксид углерода  $CO_2$ . Под действием  $CO_2$  происходит карбонизация, влияние которой зависит от содержания влаги в порах цементного камня и от относительной влажности атмосферного воздуха.

Углекислый газ взаимодействует не только со свободным гидроксидом кальция  $Ca(OH)_2$ , но и с гидросиликатами и гидроалюминатами кальция, разлагая их на аморфные кремнезем  $SiO_2$  и глинозем  $Al_2O_3$ . При этом также образуется карбонат кальция  $CaCO_3$ . Так как карбонат кальция в определенной степени является вяжущим веществом, то в начальный период эксплуатации прочность изделий из цемента увеличивается. Коррозионные свойства водяных паров определяются их парциальным давлением при соответствующих температурах. Относительная влажность воздуха, характеризующая степень насыщения воздуха влагой, также зависит от температуры, а в теплое время года – и от количества выпадающих осадков. Относительная влажность в холодный период года на европейской части России при устойчивом снежном покрове составляет 80...85%. Для средних широт более северных районов относительная влажность увеличивается до 84...87%. Для районов Восточной и Южной Сибири с сухим климатом относительная влажность в зимнее время ниже и составляет 70...80%.

На свойства атмосферного воздуха, контактирующего с бетоном и железобетоном, влияют и другие климатические факторы: попеременное воздей-

ствие положительных и отрицательных температур, количество осадков, скорость ветра, продолжительность и интенсивность солнечной радиации.

Увлажнение конструкций из бетона и железобетона зависит от характера дождливой погоды, размера дождевых капель и направления их движения. Если идут затяжные морозящие дожди с массой капель менее 4 мг, то все капли дождя, попавшие на вертикальные поверхности зданий, сооружений и конструкций, удерживаются на них и впитываются в бетон. Дождевая вода содержит растворенный аммиак  $\text{NH}_4\text{OH}$ , азотистую и азотную кислоты; в зоне влажного умеренного климата – гидрокарбонаты кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ; в степных, пустынных и приморских районах – сульфаты и хлориды натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaCl}$ ).

## **2.4. Долговечность бетона и классификация химической коррозии**

Долговечность бетона зависит от его структуры и характера окружающей среды, в которой он эксплуатируется. Если проведен правильный подбор состава и технологических параметров изготовления бетона, то есть учтены практически все особенности эксплуатационной среды, то бетон – исключительно долговечный материал. В случае технологических просчетов бетон вследствие различных химических, физико-химических и физических процессов может разрушиться.

В химических процессах разрушения участвуют цементный камень и контактная зона «цементный камень – заполнитель». Долговечность бетона определяется временем от начала его эксплуатации до разрушения или ухудшения его свойств до неприемлемого уровня.

Проблема долговечности бетона связана с исследованием путей и условий перемещения воды в бетоне. Характер и интенсивность этого перемещения определяют условия воздействия на бетон. Вода может проникать в бетон при конденсации водяных паров, при напорной фильтрации и капиллярной всасываемости.

По классификации В.М. Москвина коррозия бетона делится на три вида:

1) процессы, в результате которых растворяется составные части цементного камня;

2) реакции обмена, сопровождающиеся образованием рыхлых, не обладающих вяжущими свойствами продуктов, которые ослабляют структуру цементного камня и в ряде случаев могут быть вынесены из камня в процессе фильтрации агрессивной среды;

3) процессы, приводящие к накоплению в порах цементного камня, трещинах и капиллярах бетона солей, которые при определенных условиях могут разрушить материал.

Все три вида коррозии являются сложными многоступенчатыми процессами, включающими химическую и физико-химическую стадии.



### 2.4.1. Щелоче-силикатные реакции

В поровой воде растворяются и диссоциируют  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , с образованием соответствующих ионов. Ионы  $\text{OH}^-$  в поровом растворе реагируют с определенными видами кремнезема, которые входят в состав заполнителя, что приводит к возникновению внутренних напряжений, снижающих эксплуатационные свойства бетона. Разрушение может произойти в течение нескольких дней или же через многие годы. На поверхности бетона они обычно образуют беспорядочную сетку тонких трещин и иногда крупных трещин. В железобетоне (особенно с предварительно напряженной арматурой) трещины имеют тенденцию образовываться параллельно арматуре.

Необходимыми условиями протекания щелоче-силикатных реакций в портландцементном бетоне являются: высокое содержание оксидов щелочных металлов в цементе, реакционно-способный заполнитель и вода. Катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  присутствуют в цементе в виде сульфатов, а также в силикатной и алюмосиликатной фазах. В реакциях анионы соединений, содержащих эти катионы, входят в продукты с низкой растворимостью, такие как этtringит,  $\text{C-S-H}$  (I) или алюмоферритная  $\text{AFm}$ -фаза. При этом одновременно образуется эквивалентное количество  $\text{OH}^-$ . Катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  на этой стадии оказывают отрицательное влияние, так как их гидроксиды растворимы и переходят в раствор, внося в него  $\text{OH}^-$ . Если содержание в бетоне  $\text{Na}_2\text{O}_\Sigma = \text{Na}_2\text{O} + 0,66\text{K}_2\text{O}$  ниже  $4 \text{ кг/м}^3$ , то щелоче-силикатные реакции в бетоне маловероятны.

Катионы щелочных металлов могут поступать в бетон из внешних источников, таких как растворы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{NaCl}$ , из минеральных добавок или заполнителей. Во всех случаях они будут давать эквивалентные количества ионов  $\text{OH}^-$ , за исключением того, когда они входят в твердые фазы или находятся в равновесии с другими анионами в растворе.

Кремнезем разных типов может участвовать в щелоче-силикатных реакциях. К ним относятся кварц, если он достаточно деформирован или микрокристалличен, а также тридимит, кристобалит и стекло или другие аморфные формы, встречающиеся в различных комбинациях в опалах, кремниевой гальке, сланцах и других горных породах. Особенно химически активные опалы. Макроскопические, недеформированные кристаллы кварца не реакционно-способны, но и не полностью инертны. Некоторые силикатные материалы и вулканические стекла могут вступать в реакции, аналогичные щелоче-силикатным. Если все другие переменные фиксированы, то кривая расширения в зависимости от процентного содержания химически активного заполнителя часто проходит через максимум для «плохого» состава. На рис. 2.4 представлено расширение бетона в зависимости от содержания опала.

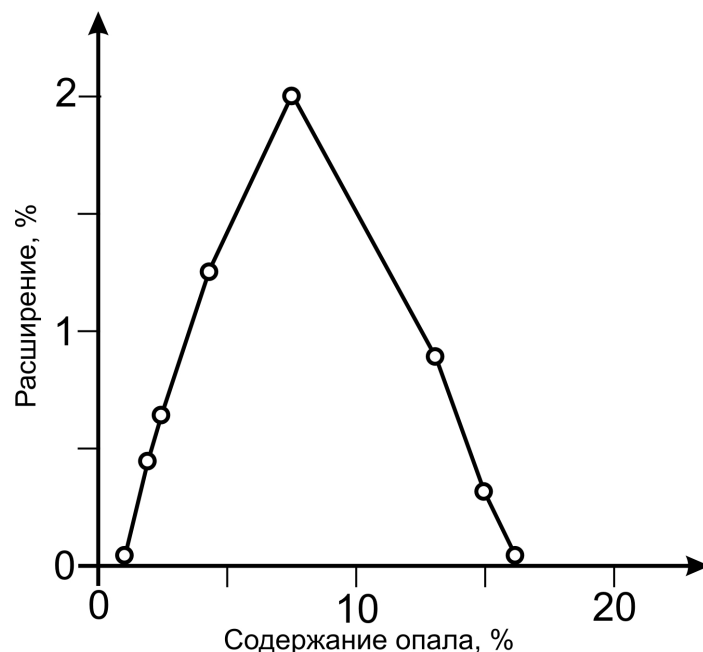


Рис. 2.4. Зависимость расширения бетона от количества опала

Для опалов и других высокоактивных компонентов расширение бетона зависит также от размеров частиц: расширение всегда оказывается наибольшим для дисперсной фазы с размером частиц 0,1...1 мм и может быть равным нулю или отрицательным при размере частиц менее 10 мкм. Некоторые образцы опала, если их достаточно тонко измельчить, действуют как пуццоланы.

Исследования многих ученых показали, что гель в трещинах бетона обогащен СаО и содержит меньше щелочей, чем гель поверхностных слоев бетонного изделия. Это позволяет считать, что щелоче-силикатный гель реагирует с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  из цементного камня. Составы геля аналогичны составам в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , исследованной Калоусеком. Даймонд и другие наблюдали, что  $\text{K}^+$ , а не  $\text{Ca}^{2+}$ , глубоко проникал в зерна опала. Гель, образующийся из  $\text{C}_3\text{S}$ , опала, золы-уноса и  $\text{NaOH}$ , представляет собой кальциево-силикатный гель и на рентгенограммах идентифицируется как C-S-H (I). Это свидетельствует об аналогичности основных закономерностей щелоче-силикатных и пуццолановых реакций.

Различное влияние на свойства бетона возникает из-за различий в размере частиц кремнеземистого материала. Ионы  $\text{OH}^-$  воздействуют на кремнезем, вызывая замещение мостиков  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  парами групп  $\text{SiO}^-$ . Этот процесс разбивает трехмерную кремнеземистую сетку на отдельные силикатные анионы, которые в концентрированном растворе имеют различные размеры. Отрицательные заряды, будь то на атомах кислорода, все еще являющихся частью сетки, или же на тех атомах, которые имеются в отдель-

ных силикатных ионах, компенсируются наиболее доступными катионами, такими как  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ .

Поврежденная сетка способна к деформации и некоторые составы могут присоединять молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , что проявляется в расширении материала. В этом отношении он отличается от C-S-H (I), который имеет сравнительно жесткую структуру, основанную на слоях Ca–O. Она нестабильна в присутствии катионов  $\text{Ca}^{2+}$ , реагирующего с ней с образованием C-S-H (I). Это генерирует образование  $\text{OH}^-$  в растворе, например, из  $\text{CH}(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ , если последний является источником  $\text{Ca}^{2+}$ . Необходимо отметить, что щелоче-силикатная составляющая геля цементного камня может ограниченно присоединять  $\text{Ca}^{2+}$ .

В пуццоланических реакциях щелоче-силикатный гель образуется в среде, насыщенной  $\text{Ca}^{2+}$ , и за исключением узкой зоны, близкой к реагирующей поверхности, быстро превращается в C-S-H (I). При щелоче-силикатных реакциях гель образуется в среде, бедной катионами  $\text{Ca}^{2+}$ , что может способствовать формированию его массивов. Цементное тесто не может достаточно быстро поставлять катионы  $\text{Ca}^{2+}$  так, чтобы предотвратить существование такого геля в течение долгого времени. Это особенно заметно, если щелоче-силикатный гель образуется внутри частиц заполнителя, как в случае с опалом.

На основе данных рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии Коул и другие показали, что кристаллы вокруг песчаного и илистого заполнителя в 30-летнем бетоне, содержащем замещенный щелочными элементами окенит ( $\text{Ca}_5\text{S}_9\text{H}_9$ ) и предшествующую фазу, характеризуются пиком на рентгенограммах в 1,22 нм. Последняя фаза гораздо сильнее гидратирована, чем окенит. Предполагалось, что фаза сходна с родезитом  $(\text{Ca}, \text{K}, \text{Na})\text{Si}_{14}\text{O}_{40} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , но последний не превращается в окенит при дегидратации. Окенит имеет структуру, основанную на силикатных слоях. Могут существовать более высокие гидраты сходной структуры. Другие исследователи наблюдали аналогичные продукты, которые были идентифицированы как цеолиты или женниты или гидраты  $\text{C}_3\text{S}$ . Эти кристаллические фазы оказываются второстепенными, хотя и равновесными продуктами щелоче-силикатных реакций.

Химия восприимчивости заполнителя к щелоче-силикатным реакциям не вполне ясна.

#### 2.4.2. Процесс расширения

Расширение вследствие щелоче-силикатных реакций относят главным образом на счет впитывания порового раствора щелоче-силикатным гелем. Результирующее давление набухания довольно сложно связано с расширением. Множество высушенных гелей силиката натрия заметно набухают при увлажнении и могут развивать высокие значения давления набухания, в то время как эквивалентные изменения объема C-S-H малы.

Установлено, что химически активные растворы, хранившиеся в течение 40 суток в сухом воздухе, не растворяются, но если они затем помещаются в воду, то расширяются очень быстро. Расширение может иметь место в бетоне, который постоянно насыщается. Было постулировано, что расширение вызывается осмотическими силами, однако не доказано, что существуют полупроницаемые мембраны.

Было предложено три основных гипотезы, чтобы объяснить уменьшенное расширение в случае, если реакционно-способный материал более мелко измельчен или имеется в количествах, превышающих наименьшее для обеспечения расширения:

1) Гель распределен более тонким слоем и, следовательно, ионы  $\text{Ca}^{2+}$  более доступны для него, ускоряя его превращение в практически не расширяющийся C-S-H. Более тонкое распределение геля может также само по себе уменьшить напряжения расширения.

2) Гель имеет более низкое отношение  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ , предопределяющее его малое расширение. Глассер и Катаока установили, что расширение твердых фаз при помещении кремнеземистого геля в раствор NaOH проходит через максимум. Набухание зависит не только от отношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ , но и от степени высыхания, возраста, температуры, вида кремнезема, карбонизации и других факторов.

3) Гель образуется прежде, чем тесто затвердело до той степени, чтобы быть подверженным расширению. Кинетика расширения имеет типичный вид: асимптотическую зависимость. Трещинообразование начинается при расширении 0,05...0,1%. Возможно, что до момента заполнения гелем порового пространства расширение и возникновение напряжений, способных разрушить сформированную структуру, не наблюдаются.

#### **2.4.3. Щелоче-силикатные реакции в бетонах, приготовленных из композиционных цементов**

Гипотеза о взаимосвязи между расширением, количеством и размером частиц реакционно-способного заполнителя предполагала, что расширение должно уменьшаться при использовании пуццолановых добавок, если последние не содержат много щелочей, что обычно и выполняется. Замещение цемента золой-уноса или гранулированным доменным шлаком в большинстве случаев уменьшает расширение в растворах и бетонах, хотя недостаточно, чтобы предотвратить расширение. Когда добавки содержат большое количество щелочей, расширение цементного камня увеличивается.

Иногда разрушение наступает при более низком содержании  $\text{Na}_2\text{O}$  в бетоне, чем можно было ожидать, если это содержание было рассчитано по вкладу только портландцемента. Хоббс сделал вывод о необходимости учитывать количество щелочи в добавках и предложил, что в обход прямых испытаний вклада в разрушение конкретных золы-уноса или шлаков

следует вычислять содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  путем добавления одной шестой от общего содержания щелочей в золе-уноса (или половины в случае шлака) к содержанию  $\text{Na}_2\text{O}$  в цементе.

Коллек провел исследования расширения образцов раствора, содержащих золу-уноса, шлак или природные пуццоланы. Для каждой смеси использовались различные количества реакционно-способного заполнителя (белтанский опал). Для цементов с высоким содержанием щелочей ( $C_{\text{Na}_2\text{O}}=0,92\%$ ) разрушение наступало в отсутствие добавки, но предотвращалось при достаточно высоком уровне замещения цемента золой-уноса, шлаком или другим использованном пуццоланом. Для цемента с низким содержанием щелочей ( $C_{\text{Na}_2\text{O}}=0,68\%$ ) разрушение растворов не наступало в отсутствие добавки, но наблюдалось в составах, содержащих золы, шлаки и большинство природных пуццоланов.

Катионы щелочных металлов в золе-уноса почти полностью находятся в стеклофазе, а когда она реагирует, то можно предположить, что они входят в богатые щелочами силикаты, которые являются первоначальным продуктом реакции. Когда эта фаза разлагается при реакции с  $\text{Ca}^{2+}$ , они будут распределены, подобно катионам щелочных элементов из любых других источников, между раствором и твердыми продуктами гидратации, на которых они, по-видимому, адсорбируются.

Соединения C-S-H имеют тенденцию присоединять их активнее по мере уменьшения отношения  $\text{Ca}/\text{Si}$ . Следовательно, катионы щелочных металлов, поступающие из золы-уноса, менее эффективны для повышения концентраций  $\text{OH}^-$  в водном поровом растворе, чем поступающие из цемента. Метод для вычисления концентрации  $\text{OH}^-$  в водном поровом растворе портландцементной смеси можно распространить на золо-портландцементные смеси:

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{m_k}{V + bP}, \quad (2.4)$$

где  $m_k$  – количество свободных катионов щелочных металлов, моль/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем порового раствора, см<sup>3</sup>;  $P$  – количество продуктов (C-S-H + AFm-фаза);  $b$  – эмпирическая константа, называемая лимитирующим фактором и равная 20,0 см<sup>3</sup> для катионов  $\text{K}^+$  и 31,0 см<sup>3</sup> – для катионов  $\text{Na}^+$ .

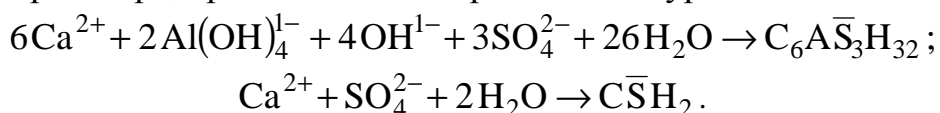
Все величины взяты для 100 г цемента. Объем порового раствора рассматривается как общий объем воды за вычетом связанной воды, то есть той, которая остается при 11%-ной относительной влажности.

## 2.5. Сульфатная коррозия

Портландцемент подвергается воздействию растворов, содержащих сульфаты. Это природные или загрязненные подземные воды. Это воздействие приводит к снижению прочности, расширению, трещинообразова-

нию и в некоторых случаях к разрушению. Строительный раствор Ц:П=1:10, помещенный в 1,8%-ный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , может иметь линейное расширение 0,5% в течение нескольких недель. Расширение не всегда является адекватной мерой снижения прочности. Это влияние можно минимизировать в плотном бетоне с низкой проницаемостью или используя сульфатостойкий цемент, который не содержит или почти не содержит алюминатной фазы. Сульфатная коррозия часто обсуждается при рассмотрении понятий реакций между твердыми фазами в цементном камне с растворенными  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$  в корродирующем растворе. Однако реакции между катионами и анионами в растворе в значительной мере независимы; например, раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  может вызвать как сульфатную коррозию, так и щелоче-силикатные реакции, а  $\text{MgSO}_4$  вызывает сульфатную коррозию и реакции, в результате которых образуется брусит.

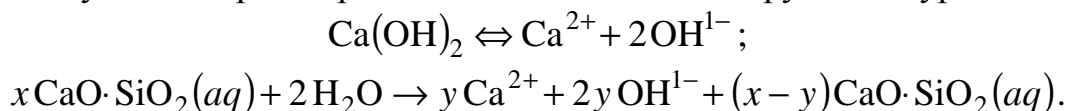
Сульфатная коррозия ведет к образованию этtringита и часто гипса. Исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии показывают трещины, связанные с массивными сростками этtringита вокруг частиц заполнителя. Гипс также может формироваться в аналогичных зонах контакта. Кроме того, этtringит и гипс могут образоваться в порах цементного камня, а также на участках, подвергнутых воздействию агрессивной среды. При этом СН (или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) исчезает, а отношение  $\text{Ca}/\text{Si}$  в С-S-Н, образовавшемся из алита или белита, уменьшается, превращая его в  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Таким образом, влияние сульфатной агрессии на СН и С-S-Н аналогично карбонизации. Расширение в основном обусловлено образованием этtringита и в меньшей степени – гипса. Как этtringит, так и гипс образуются из раствора, кристаллизация протекает по уравнениям:



Ионы  $\text{Al}(\text{OH})_4^{1-}$ ,  $\text{OH}^{1-}$  и некоторая часть  $\text{Ca}^{2+}$ , необходимые для образования этtringита, могут поступать из непрореагировавших алюминатной или ферритной фаз. Однако основным источником  $\text{Al}(\text{OH})_4^{1-}$  в затвердевшем цементе, вероятно, является AFm-фаза, представленная моносulfатом:



Какая бы фаза ни обеспечивала поступление в раствор  $\text{Al}(\text{OH})_4^{1-}$  и  $\text{OH}^{1-}$ , требуется дополнительное количество ионов  $\text{Ca}^{2+}$  для образования как этtringита, так и гипса. Реакция цементного теста с растворами  $\text{CaSO}_4$  является специальным случаем, требующим отдельного рассмотрения. В других случаях СН растворяется, а С-S-Н декальцинируется по уравнениям:



Указанные процессы высвобождают количество  $\text{OH}^-$ , эквивалентное количеству иона  $\text{SO}_4^{2-}$ , направляемого на образование этtringита и гипса. Если единственными катионами в растворе являются  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , то ионы  $\text{OH}^-$  остаются в растворе, увеличивая суммарную концентрацию указанного иона.

Если заполнитель является реакционно-способным, то это может вызывать щелоче-силикатные реакции.

Гипс, образующийся по реакции:  $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ , может растворяться с осаждением этtringита.

Цементное тесто, содержащее  $\text{C}_3\text{S}$ , медленно подвергается воздействию 0,15М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; более концентрированные растворы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  также воздействуют на тесто из  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ . Это воздействие происходит из-за образования гипса. Соединение  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  воздействует и на  $\text{C-S-H}$ , забирая из него ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и образуя  $\text{CaSO}_4$ . Если концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в водном поровом растворе, с которым он находится в контакте, снижается, а этому способствует образование этtringита, то  $\text{C-S-H}$  подвергается воздействию агрессивной среды и является источником  $\text{Ca}^{2+}$ .

Для расширяющихся цементов морфология этtringита, время и место его образования имеют первостепенное значение. Механизм расширения этих цементов применим также к сульфатной коррозии, хотя в последнем случае этtringит образуется вокруг частиц заполнителя или в других областях цементного теста, а не вокруг частиц  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ .

## 2.6. Сульфат кальция

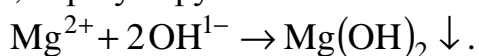
Некоторые заполнители, особенно распространенные на Ближнем Востоке, содержат гипс, который может вызывать внутреннюю сульфатную коррозию. Оптическая микроскопия показывает, что гипс замещается *in situ*  $\text{CH}$ , в то время как этtringит образуется в цементном тесте и может вызывать расширение. Процесс сопровождается миграцией  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{OH}^{1-}$  между цементным тестом и заполнителем; в самом тесте реакции в основном такие же, как и при воздействии  $\text{SO}_4^{2-}$  из внешних источников. Этот эффект уменьшается при использовании как сульфатостойкого, так и быстротвердеющего портландцемента; в последнем случае снижение влияния сульфатов вызвано снижением проницаемости цементного теста еще до момента активного выделения  $\text{SO}_4^{2-}$ . Несмотря на сравнительно низкую растворимость  $\text{CaSO}_4$ , присутствующий в растворе, также воздействует на бетон. В этом случае раствор может обеспечиваться всеми ионами, необходимыми для образования этtringита из моносульфата. Для этого требуется только малое растворение  $\text{CH}$  и декальцинирование  $\text{C-S-H}$ . Насыщенный раствор может также медленно воздействовать на цементное тесто, содержащее  $\text{C}_3\text{S}$ . Однако механизм этого процесса не выяснен. Использование необычно больших количеств тонко измельченного гипса,

совместно размолотого или перемешанного с цементом, также влечет за собой расширение, но об образующихся продуктах ничего неизвестно.

## 2.7. Сульфат магния

Некоторые грунтовые воды содержат значительные количества как анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , так катионов  $\text{Mg}^{2+}$  и являются более агрессивными к бетону, чем растворы, содержащие  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  той же концентрации.

Действие  $\text{SO}_4^{2-}$  усиливается катионами  $\text{Mg}^{2+}$ , что является частным случаем более общего влияния катионов, образующих гидроксиды или основные соли с низкой растворимостью. Ионы  $\text{Mg}^{2+}$  реагирует с  $\text{OH}^{1-}$  из порового раствора, образуя брусит:



Брусит образует твердую, плотную пленку на изделиях из строительного раствора или бетона, которая препятствует дальнейшей деструкции. Ионы  $\text{OH}^{1-}$ , имеющиеся в поровом растворе, вскоре участвуют в других реакциях.

В реакциях цементного теста с растворами  $\text{MgSO}_4$  СН и С-S-Н являются источниками  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{OH}^{1-}$ . Этtringит, образующийся в реакции с  $\text{SO}_4^{2-}$ , может разлагаться ионами  $\text{Mg}^{2+}$ , образуя осадок в виде гипса и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Это объясняет уменьшение pH порового раствора до значения насыщенного раствора  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , которое равно  $\text{pH} \sim 10,5$ . Такое уменьшение имеет место в том случае, если катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  уходят из водного порового раствора, возможно, путем выщелачивания, или если увеличивается концентрация  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе. При некоторых обстоятельствах  $\text{Mg}^{2+}$  входит в растворимые фазы, отличные от брусита. В подвергнутых разрушению морских бетонных блоках возможно образование гидратированного силиката магния.

## 2.8. Композиционные цементы и сульфатостойкость

Частичная замена цемента гранулированным доменным шлаком часто улучшает стойкость, но эффективность такой замены зависит от свойств и количества шлака. Композиционный цемент, содержащий до 65% шлака, стоек к сульфатной коррозии независимо от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в шлаке (0...11%). Однако цементы, приготовленные с меньшим количеством шлака, являются стойкими, только если цемент содержит малое количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Тонкое измельчение шлака еще больше улучшает сульфатостойкость при содержании шлака свыше 65%, но ухудшает ее при меньшем содержании шлака. Для цементов, в которых отсутствует  $\text{C}_3\text{A}$ , 20...50%-ное замещение шлаком, содержащим 11%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , улучшает стойкость. Аналогичное замещение шлаком с 17,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ухудшает долговечность. Стойкость шлаковых цементов связана



с типом поровой структуры, которая при высоком содержании шлака менее проницаема, или такова, что этtringит не может зародиться.

Влияние более тонкого измельчения и различного содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в шлаке позволяет предположить, что улучшению стойкости противодействует высокое содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в гранулированном доменном шлаке. Чтобы достичь увеличения стойкости, требуется установить баланс между пропорцией шлака, тонкостью его измельчения, содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и присущей шлаку реакционной способностью. Высокая сульфатостойкость шлакопортландцемента может быть достигнута только при некотором уменьшении ранней прочности. Добавлением золы-уноса также можно увеличить сульфатостойкость, но для композиционных цементов этот эффект зависит от степени выдержки перед началом воздействия агрессивного сульфатного раствора, поскольку минеральные добавки реагируют медленно. Так, например, при 30%-ном замещении цемента золой-уноса время до растрескивания составов сильно увеличивается, если до момента испытания в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  композиты были выдержаны в насыщенном растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в течение 12 недель. Однако если предварительная выдержка сокращалась до 1 недели, разрушение золоцементных составов наблюдалось значительно раньше.

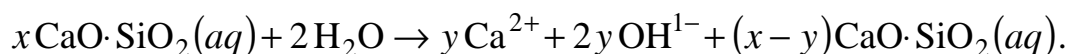
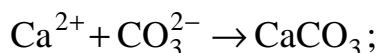
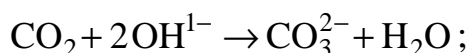
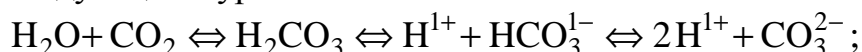
## 2.9. Хлоридная коррозия

Ион  $\text{Cl}^-$  легко мигрирует через цементное тесто. При этом скорость диффузии зависит от соотношения  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$ . В бетонах миграция ионов  $\text{Cl}^-$  имеет место через области повышенной проницаемости: микротрещины, капилляры и открытые поры. Факторами, влияющими на отношение  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$ , являются концентрация  $\text{OH}^-$  и интенсивность поглощения твердой фазой ионов  $\text{Cl}^-$ . Концентрация  $\text{OH}^-$  зависит от содержания щелочных элементов в цементе и часто бывает ниже в композиционном цементе. Хлор частично связывается в  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , но его большая часть остается в водном поровом растворе. В концентрированных хлоридных растворах могут образоваться другие твердые фазы. Образование  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  уменьшается в присутствии сульфатов (вследствие предпочтительного образования моносульфата или этtringита) или из-за карбонизации. Для портландцемента отношение  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  уменьшается с повышением содержания  $\text{C}_3\text{A}$ ; цементы, содержащие 30% золы-уноса или 65% гранулированного доменного шлака, имеют меньшие значения  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$ , чем любой из портландцементов, что объясняется большим связыванием  $\text{Cl}^-$  продуктами гидратации. Диффузионная способность  $\text{Cl}^-$  увеличивается в следующем ряду: шлаковый цемент < золоцемент < портландцемент < сульфатостойкий портландцемент. Следовательно, скорость хлоридной коррозии для композиционных цементов несколько ниже, чем для обычного портландцемента, и существенно ниже, чем для сульфатостойкого портландцемента.

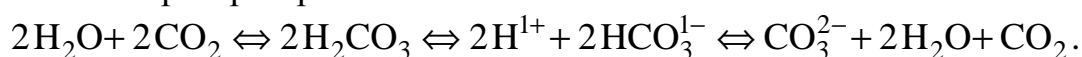
Связывание ионов  $\text{Cl}^-$ , равно как и их диффузионная способность, определяет интенсивность хлоридной коррозии. Микроструктурные исследования показали большую степень коррозии для цементов с микрокремнеземом, чем для чистого портландцемента. Замещение цемента микрокремнеземом будет приводить к уменьшению концентрации  $\text{OH}^-$  и к снижению содержания  $\text{AFm}$ -фазы, способной связывать  $\text{Cl}^-$ .

## 2.10. Углекислотная коррозия

Диоксид углерода растворяется в водном поровом растворе цементного теста, выделяя  $\text{CO}_3^{2-}$ , который реагирует с  $\text{Ca}^{2+}$  с образованием  $\text{CaCO}_3$ . Ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , требуемые при этих реакциях, получаются за счет растворения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и разложения гидратированных силикатных и алюминатных фаз. Соединение  $\text{C}_4\text{AH}_x$  быстро превращается в  $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$  и в конечном счете – в  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Моносульфат и эттрингит выделяют  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и гипс. Из  $\text{C-S-H}$  удаляется известь  $\text{CH}$ , первоначально путем понижения отношения  $\text{Ca/Si}$ . Этот процесс завершается превращением  $\text{C-S-H}$  в высокопористую гидратную форму кремнезема. Реакции с участием  $\text{CH}$  и  $\text{C-S-H}$  можно представить следующими уравнениями:



Наиболее распространена система:



Избыток  $\text{CO}_2$  – агрессивная угольная кислота.

Метод сканирующей электронной микроскопии показывает, что на ранней стадии карбонизации на поверхности бетонных изделий образуется плотная пленка, состоящая, в основном, из  $\text{CaCO}_3$ . В этой зоне  $\text{CH}$  практически отсутствует, а  $\text{C-S-H}$ , образовавшийся из алита и белита, в различной степени декальцинирован. Карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  может образовывать сравнительно большие непрерывные массивы. Данные фенолфталеиновой анализа показывают, что значение  $\text{pH}$  в карбонизированной зоне снижается до 8,5 и ниже. Такое значение  $\text{pH}$  объясняется удалением из раствора катионов щелочных металлов путем их выщелачивания или взаимодействия с гидроксидом кремния, образующегося при разложении  $\text{C-S-H}$ . В чистой системе « $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ »  $\text{pH} = 8,5$  соответствует приблизительно образованию  $\text{HCO}_3^{1-}$ .

Если не считать влияния на коррозию арматуры, карбонизация оказывает как положительное, так и отрицательное влияние на бетон. Она заметно уве-

личивает прочность при сжатии и растяжении портландцементных строительных растворов и бетонов, иногда более чем на 100%. Прочность также увеличивается, если вяжущим является композиционный цемент, содержащий 40% шлака, но уменьшается, если это соотношение увеличивается или в случае использования сверхсульфатированного цемента. Изменения прочности идут параллельно с изменением массы для заданных условий высушивания, указывая на то, что прирост прочности имеет место в случае, если поглощение  $\text{CO}_2$  превышает потерю связанной воды. Карбонизация вносит также значительный вклад в необратимую усадку. Наблюдается также образование поверхностных волосящих трещин, а уменьшение проницаемости поверхностных слоев цементного камня ведет к уменьшению обратимых изменений геометрических размеров при колебаниях относительной влажности.

## 2.11. Коррозия в морской среде

Морская вода (Атлантический океан) имеет следующий химический состав, г/дм<sup>3</sup>:  $\text{Na}^+$  – 11;  $\text{Cl}^-$  – 20;  $\text{SO}_4^{2-}$  – 2,9;  $\text{Mg}^{2+}$  – 1,4;  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{HCO}_3^{1-}$  – до 0,08 (рН морской воды = 7,8...8,3).

Агрессия сильнее в зоне прилива и отлива, чем если бетон постоянно находится в морской воде. В последнем случае совместное действие  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^{1-}$  приводит к образованию наружного слоя, состоящего из брусита толщиной около 30 мкм, на который накладывается медленно образующийся слой арагонита. Карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  в присутствии  $\text{Mg}^{2+}$  осаждается преимущественно как арагонит, а не кальцит. Этот слой обеспечивает защиту бетона от дальнейшей коррозии.

Коррозия в морской воде включает процессы выщелачивания, воздействия  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , карбонизацию и проникновение ионов хлора, а также возможную коррозию арматуры. Влияние  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  значительно мягче, чем влияние раствора  $\text{MgSO}_4$  той же концентрации. Опасность коррозии снижается в толще воды из-за отсутствия кислорода.

В зоне попеременного увлажнения (участки отлива–прилива и выше них, где происходят циклы насыщения и высушивания) вода попадает в бетон за счет капиллярных сил или в виде брызг. При этом разрушение бетона обусловлено, в основном, кристаллизацией солей, целостность защитного слоя брусита и арагонита нарушается. Такое повреждение поверхностного слоя цементного камня может быть результатом эрозии от воздействия волн, твердых обломков, песка, льда. Доступ кислорода ускоряет коррозию. Пуццолановые и шлаковые цементы (с содержанием шлака более 60%) долговечнее чистых портландцементов. Отмечено, что известково-пуццолановые строительные растворы, использованные римлянами в морских работах, до сих пор находятся в хорошем состоянии.

## 2.12. Смешанные формы химической коррозии

Кислоты действуют так же, как и вода, но более интенсивно. Гидроксид кальция СН растворяется, а гидриды силикатных и алюминатных фаз разлагаются с выделением  $\text{Ca}^{2+}$ . Кислоты, образующие при взаимодействии нерастворимые соли, а именно  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , являются менее агрессивными, чем  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ . Кислотная коррозия создается не только кислотами Бренстеда, но и катионами или анионами, такими как  $\text{NH}_4^{1+}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$  или  $\text{HSO}_4^{1-}$ . Соли  $\text{NH}_4^{1+}$  сильных кислот и алюминиевые соли сильных оснований очень агрессивны. Кислоты воздействуют на известковые заполнители так же, как и на цементный камень. Щелочи воздействуют на цементный камень слабее, но концентрированные растворы гидроксидов щелочных металлов (например, 5 моль/дм<sup>3</sup>) разрушают гидратные алюминатные фазы.

Катионы металлов, образующие гидроксиды или малорастворимые основные соли, воздействуют на цементный камень. Влияние  $\text{Mg}^{2+}$  в растворе  $\text{MgSO}_4$  является типичным и свойственно для других солей магния.

Концентрированные (3 моль/дм<sup>3</sup>) растворы  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{MgCl}_2$  влияют на портландцементные бетоны путем взаимодействия с СН с образованием основных солей. Реакции происходят с расширением и могут вносить вклад в шелушение. В насыщенном растворе  $\text{NaCl}$  образуется  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и наблюдается некоторое снижение прочности, но влияние указанной соли значительно меньше, чем  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$ .

Композиционные цементы, содержащие 75% шлака, стойки в растворах  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ . Органические вещества, такие как сахар, оказывают агрессивное действие на бетон, предположительно за счет связывания  $\text{Ca}^{2+}$  и последующего растворения СН и гидратных силикатных и алюминатных фаз.

## 2.13. Влияние свойств бетона и типа цемента на химическую коррозию

Высокая стойкость плотного, хорошо утрамбованного бетона к сульфатной коррозии указывает на то, что способность сульфатного раствора диффундировать в бетон является основным фактором, определяющим скорость коррозии. Высокая стойкость бетонов на основе алюминатных цементов обусловлена кольматацией пор цементного камня алюминатным гелем, а также отсутствием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Автоклавные цементно-кремнеземистые материалы имеют высокую стойкость благодаря отсутствию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{AFm}$ -фазы, а также образованию более закристаллизованной формы  $\text{C-S-H}$ . Гидрогранаты, содержащие малые количества  $\text{SiO}_2$ , устойчивы к коррозии.

Сульфатные цементы показывают высокую стойкость вследствие отсутствию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а также из-за связывания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в продуктах гидратации (в этрингите).

Механизм, посредством которого сульфатостойкие портландцементы обеспечивают более высокую стойкость, неизвестен. Замена такого цемента обычным портландцементом сильно снижает расширение, но не изменяет значительно количество этtringита, образующегося в данных условиях. Обнаружено, что количество этtringита, образующегося при выдержке цементного камня на основе сульфатостойкого портландцемента в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , незначительно по сравнению с камнем из обычного портландцемента. Однако это различие в концентрациях этtringита невелико и не позволяет объяснить наблюдаемое отличие в расширении цементного камня на основе этих цементов. Морфология этtringита различается: AFm-фаза, приготовленная из  $\text{C}_3\text{A}$  и гипса, состоит из хорошо сформированных игольчатых кристаллов, а сформированная из  $\text{C}_4\text{AF}$  и гипса по данным сканирующей электронной микроскопии является практически аморфной. Более медленная кристаллизация этtringита в цементах, содержащих большое количество железа, может обеспечить образование камня, более стойкого к напряжениям, возникающим при кристаллизации этtringита.

## 2.14. Физическая коррозия

Кроме химических факторов бетон в процессе эксплуатации испытывает и разнообразные физические воздействия. Особенно опасны знакопеременные нагрузки. К ним, в частности, относятся: попеременное замораживание и оттаивание, нагрев и охлаждение, увлажнение и высушивание и другое. Деструкция начинается с шелушения поверхности бетонного изделия и постепенно распространяется вглубь, хотя могут появляться и глубокие трещины. Для России весьма важным свойством является стойкость бетона (цементного камня) в водонасыщенном состоянии к попеременному воздействию отрицательной температуры (морозостойкость). Высокой морозостойкостью обладает бетон плотной структуры, характеризующейся низкой проницаемостью и формирующейся при низком В/Ц-отношении. Морозостойкость можно также повысить путем введения воздухововлекающих добавок, которые образуют в цементном камне поры, являющиеся своеобразными резервуарами, уменьшающими глубину проникновения воды в материал и снижающими кристаллизационное давление, оказываемое образующимся льдом.

Термические напряжения могут достигать предела прочности цементного камня, находящегося и не в водонасыщенном состоянии. Это объясняется сжатием цементного камня вследствие миграции воды из геля к кристаллам льда. Причина этого процесса очевидна: давление паров переохлажденной воды выше, чем давление льда при той же температуре. Использование солей, предотвращающих обледенение, может вызвать разрушение поверхности бетонных изделий, известное как солевое шелушение. Предполагается, что этот процесс многостадийный и

включает: быстрое охлаждение, вызванное таянием льда; осмотические эффекты, вызванные неравномерностью распределения химических веществ, предотвращающих обледенение (особенно в поверхностных слоях бетона); химическое разрушение.

Поверхностное разрушение от истирания заметно зависит от В/Ц-отношения и от качества поверхностного слоя бетона. При высоком В/Ц-отношении оно зависит также от свойств заполнителя. Сопротивление истиранию может быть увеличено поверхностной обработкой, например, жидким стеклом ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).

Разрушение бетона происходит и в результате физических процессов, протекающих в объеме бетона, находящегося под механической нагрузкой. Исследованиями С.Н. Журкова показано, что в данном случае механизм разрушения тесно связан с энергией межатомной связи и тепловым движением атомов. Теория теплового движения атомов в твердых телах детально разработана Я.И. Френкелем. В соответствии с этой теорией, положение атомов в твердом теле не является фиксированным. Колеблясь с частотой  $\nu_0$  около положений равновесия, атом может разорвать химическую связь и покинуть занимаемое им место. Энергию, необходимую для этого, атом приобретает за счет хаотических тепловых флуктуаций. Такие флуктуации представляют собой кратковременные сосредоточения повышенной кинетической энергии на атомах твердого тела, находящихся в тепловом движении, и периодически появляются на каждом из атомов. Вероятность возникновения на данном атоме тепловой флуктуации зависит от величины флуктуации. Малые флуктуации возникают достаточно часто, большие – редко. Время существования атома в связанном состоянии с соседями есть время ожидания флуктуации с величиной энергии, превосходящей энергию разрыва связи. С.Н. Журков показал, что энергия активации процесса разрушения равна энергии химической связи между атомами. Механическое разрушение есть временный процесс, в котором тепловые флуктуации являются доминирующими.

Находящиеся под напряжением межатомные связи разрываются тепловыми (термическими) флуктуациями. Под механической нагрузкой концентрация разорванных связей непрерывно возрастает до момента образования и развития магистральной трещины. Следовательно, сущностью разрушения бетона под напряжением является постепенное накопление разорванных связей. Приложенная к бетону механическая сила не разрывает связей между атомами, а только деформирует и возбуждает их. Разрыв химических связей осуществляется термическими флуктуациями за счет энергии теплового движения. Процесс разрушения бетона под напряжением можно разделить на стадии:

- 1) возмущение межатомных химических связей под действием механической нагрузки;
- 2) разрыв механически возбужденных связей термическими флуктуациями, создаваемыми тепловым колебательным движением;

3) накопление разорванных химических связей в нагруженном бетоне, которое и приводит к разрыву его на части.

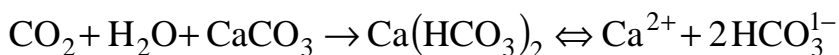
После разрыва химических связей образуются обрывки структуры – радикалы со свободными валентностями. Благодаря большой химической активности радикалы вступают в химические реакции с другими группировками структуры, вследствие чего протекают вторичные распады химических связей и образуется разрушенная микрообласть, которая становится местом зарождения трещины в бетоне.

## 2.15. Выщелачивание

Выщелачивание бетона при фильтрации или потоке воды приводит к сильным повреждениям дамб, труб или трубопроводов и является потенциально важным при длительном хранении ядерных отходов. Чистая вода вымывает щелочи, растворяет  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и разлагает гидратированные силикатные и алюминатные фазы. Остаток указанных фаз состоит из гидратных форм кремнезема, оксидов алюминия и железа. Все кальцийсодержащие компоненты исчезнут. На этой стадии цементное тесто разрушается. Гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  растворяется быстрее других фаз. Однако практически все реакции протекают одновременно, поскольку гидраты силикатных и алюминатных фаз имеют большую удельную поверхность.

Скорость выщелачивания зависит от качества и формы бетонных изделий; скорости фильтрации или течения вода; температуры и концентрации растворенных веществ в воде. Воздействие воды будет более сильным, если она мягкая. Парциальное давление  $\text{CO}_2$  в незагрязненном воздухе на уровне моря равно 32 Па. Расчеты показывают (табл. 2.6), что в воде, находящейся в равновесии с таким воздухом и не содержащей других растворенных веществ, основными частицами являются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^{1-}$  и  $\text{H}^+$ ; аналитическая концентрация  $\text{CO}_2$  равна  $C_{\text{CO}_2} = 0,012$  ммоль/дм<sup>3</sup> (рН = 5,6). В подземных водах  $C_{\text{CO}_2}$  может быть выше и рН соответственно ниже.

Раствор, содержащий  $\text{CO}_2$ , может растворить  $\text{CaCO}_3$  с образованием дополнительного количества ионов  $\text{HCO}_3^{1-}$ :



и может также растворить  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{OH}^-$  из C-S-H или гидратных кальцеевоалюминатных фаз. Во всех случаях количество  $\text{Ca}^{2+}$ , которое может раствориться в определенном объеме раствора, ограничено равновесием с участием  $\text{CO}_3^{2-}$ . Агрессивным является только  $\text{CO}_2$ , который может реагировать с  $\text{CaCO}_3$  по указанному уравнению.

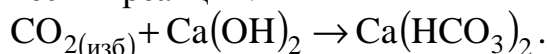
Т а б л и ц а 2 . 6

Константы равновесия  $k$  в системе «CaO – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O»

Реакция	Выражение для $k$	$\lg(k)$
$\text{CO}_{2(\text{газ})} \rightleftharpoons \text{CO}_2$	$[\text{CO}_2]/P_{\text{CO}_2}$	-1,42
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$	$[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2]$	-2,80
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^{1+} + \text{HCO}_3^{1-}$	$[\text{H}^{1+}] \cdot [\text{HCO}_3^{1-}]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$	-3,50
$\text{HCO}_3^{1-} \rightleftharpoons \text{H}^{1+} + \text{CO}_3^{2-}$	$[\text{H}^{1+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^{1-}]$	-10,25
$\text{CaCO}_{3(\text{кальцит})} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$	-8,35
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1/[\text{CO}_2]$	–

Количество CO<sub>2</sub> иногда определяется и подсчитывается некорректно. Оно меньше, чем концентрация CO<sub>2</sub>, присутствующего в виде CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, так как при растворении CaCO<sub>3</sub> концентрации всех частиц изменяются в соответствии с равновесиями (табл. 2.6). Природные воды могут содержать и другие анионы, такие как SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, и на ранней стадии выщелачивания ситуация усложняется присутствием гидроксидов щелочных металлов, поступающих из цементного порового раствора. В любой водной системе рассматриваемого типа равновесный состав раствора и природа твердых фаз могут быть рассчитаны путем решения уравнений, различных кислотно-основных реакций, равновесий осаждения и комплексообразования, а также баланса заряда и массы.

Процесс выщелачивания Ca(OH)<sub>2</sub> можно описать обычными уравнениями химических реакций:



Так как концентрация CO<sub>2</sub> в агрессивной водной среде практически не изменяется во времени, то скорость данной реакции  $\vartheta$  будет зависеть только от концентрации Ca(OH)<sub>2</sub> в бетоне и реакция будет мономолекулярной, поэтому можно записать:

$$\vartheta = k \cdot [\text{Ca}(\text{OH})_2].$$

Обозначим начальную концентрацию Ca(OH)<sub>2</sub> через [Ca(OH)<sub>2</sub>]<sub>0</sub>, а  $x$  – уменьшение концентрации этого соединения ко времени  $t$ . Тогда константа скорости данной реакции будет равна:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0}{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0 - x}.$$

Зависимость константы скорости от энергии активации  $E_a$  и температуры  $T$  определяется уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$



Подставляя в эту формулу значение константы  $k$ , получим:

$$\ln \left( \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0}{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0 - x} \right) = k_0 \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right) \cdot t.$$

Прочность бетона, как и любого материала, зависит от размеров наибольшего дефекта и уменьшается при повышении концентрации потока вещества, выходящего из бетона, и в первом приближении можно записать:

$$\ln S = \ln S_0 - k_2 \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right) \cdot t,$$

где  $S$  – мгновенная прочность;  $S_0$  – начальная прочность;  $k_2 = k_0 \cdot k_1$  – константа, характеризующая размер дефекта.

Последнее уравнение можно записать в виде:

$$\ln \frac{S}{S_0} = -k_2 \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right) \cdot t, \text{ или } \ln \frac{S}{S_0} = -k_1 \ln \left( \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0}{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0 - x} \right).$$

Анализ этого уравнения показывает, что при постоянных параметрах окружающей среды прочность бетона снижается по экспоненциальному закону. Долговечность же обратно пропорциональна концентрации агрессивного вещества среды, в данном случае  $\text{CO}_2$  и энергии активации.

## 2.16. Огневое повреждение

При относительно низкой теплопроводности и высокой удельной теплоемкости бетон обеспечивает защиту стали от огня. При этом цементный камень значительно повреждается. При низких температурах цементный камень расширяется при нагревании, но при  $300^\circ\text{C}$  имеет место сжатие, сопровождаемое потерей воды. Обычные заполнители продолжают расширяться, и результирующее напряжение приводит к снижению прочности, шелушению и трескиванию бетона. Кварц резко расширяется при  $573^\circ\text{C}$ , а кальцит начинает сжиматься при  $900^\circ\text{C}$  в результате разложения.

Доменный шлак, используемый как заполнитель, более термостоек. Ниже  $500^\circ\text{C}$  основными эффектами являются карбонизация и преобразование поровой структуры цементного камня. Разложение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при  $450\dots 550^\circ\text{C}$  и  $\text{CaCO}_3$  при температуре выше  $600^\circ\text{C}$  приводит к появлению  $\text{CaO}$ , который вновь гидратируется при охлаждении. Результирующее расширение может разрушить бетон, который противостоял воздействию огня. При температуре выше  $500^\circ\text{C}$  поровая структура продолжает преобразовываться, начинается кристаллизация  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ . В зданиях, пострадавших от огневого повреждения, карбонизация продолжается в течение нескольких дней.

## 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ

### 3.1. Теория электрохимической коррозии

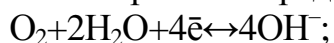
Электрохимическая коррозия (ЭХК) – это самопроизвольное разрушение металлов в жидких электропроводящих средах: электролитах, влажной атмосфере и почве; морской и речной воде, водных растворах солей, щелочей и кислот. При ЭХК устанавливается коррозионный ток и происходит растворение металла вследствие электрохимического взаимодействия с электролитом.

Поверхность металла в электролите электрохимически неоднородна, что приводит к образованию микрогальванических коррозионных элементов. На одних участках поверхности, называемых анодами, протекает реакция:

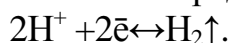


на других, называемых катодами, протекают реакции:

– в нейтральной среде



– в кислой среде



Когда коррозионный элемент разомкнут, на анодных и катодных участках реакции в прямом и обратном направлениях идут с одинаковой скоростью. Обратимые электродные потенциалы металлов  $\phi_{\text{обр}}$  зависят от характера электролита и температуры. Их рассчитывают по термодинамическим функциям. Для сравнительной оценки химической активности металлов используют стандартный обратимый электродный потенциал  $\phi_{\text{обр}}^0$ , рассчитанный для температуры 298 К (25°C) и концентрации (активности) собственных ионов металла  $C_{\text{м}} = 1$  моль/дм<sup>3</sup>.

В замкнутом коррозионном элементе скорости указанных реакций в прямом и обратном направлении становятся неодинаковыми. Реакция на аноде идет преимущественно в направлении ионизации металла, а на катоде – в направлении восстановления  $\text{H}^+$  или  $\text{O}_2$ . В результате возникает коррозионный ток: перемещения электронов в металле и ионов в электролите. Под влиянием этого на аноде и катоде устанавливаются необратимые электродные потенциалы  $\phi_{\text{необр}}$ . По сравнению с обратимыми потенциалами они менее отрицательны для анода и менее положительны для катода. Разница значений необратимого и обратимого потенциалов пропорциональна силе тока в коррозионном элементе. Коэффициенты пропорциональности  $P_{\text{а}}$  и  $P_{\text{к}}$  называются поляризуемостью:

$$\phi_{\text{обр}}^{\text{а}} - \phi_{\text{необр}}^{\text{а}} = P_{\text{а}} I;$$

$$\phi_{\text{обр}}^{\text{к}} - \phi_{\text{необр}}^{\text{к}} = P_{\text{к}} I,$$

где  $I$  – сила тока.

Анодную  $P_a$  и катодную  $P_k$  поляризуемость металла в электролите определяют экспериментально. В определенных условиях некоторые металлы имеют большую анодную поляризуемость  $P_a$  и их называют пассивирующимися.

Значение коррозионного тока  $I$ , который устанавливается в коррозионном элементе и определяет скорость коррозии, рассчитывают по формуле

$$I = \frac{\varphi_{обр}^k - \varphi_{обр}^a}{P_k + P_a + R},$$

где  $R$  – электрическое сопротивление коррозионного элемента.

Обратимый потенциал возможных катодных реакций  $\varphi_{обр}^k$  зависит только от состава электролита и физических условий, в которых идет процесс коррозии. Состав электролита определяется соотношением концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Если ионов  $H^+$  меньше, чем ионов  $OH^-$ , среду называют *щелочной*, если ионов  $H^+$  больше – среду называют *кислой*, а если их концентрации равны – *нейтральной*.

При коррозии в нейтральных средах (влажный воздух, речная и морская вода, хорошо аэрированные почвы), а также в щелочной среде катодный процесс для большинства металлов идет по реакции  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$ , а при коррозии в кислоте и в плохо аэрированных почвах по реакции –  $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2 \uparrow$ . Обратимые потенциалы этих реакций при нормальном давлении воздуха и температуре  $25^\circ C$  в нейтральной среде составляют соответственно  $+0,81V$  и  $-0,42V$ .

В окислительных кислотах в катодном процессе кроме  $H^+$  участвуют анионы кислоты. Химический состав технически чистых металлов и сплавов определяет электродный потенциал металла  $\varphi_{обр}^a$ . Коррозийная стойкость будет тем выше, чем меньше разница между  $\varphi_{обр}^k$  возможной катодной реакции и  $\varphi_{обр}^a$  в конкретных условиях коррозии. Химический состав корродируемой поверхности определяет поляризацию анода  $P_a$  и катода  $P_k$ . Их значения снижаются с увеличением площади анода и катода. Фазовый состав и структура при одном и том же химическом составе стали влияют на электрохимические параметры.

Однофазные структуры более коррозионно-стойки по сравнению с многофазными, так как анодами в них являются дефектные участки кристаллов: дислокации, высоко- и малоугловые границы. При коррозии разрушаются только анодные участки. Площадь анодов в металлах и в однофазных сплавах не велика. Это увеличивает  $P_a$ , но уменьшает ток и скорость коррозии, металл с мелкокристаллической структурой корродирует быстрее, чем с крупнокристаллическим строением. В углеродистых сталях наименьшей коррозионной стойкостью обладает троостит. Коррозионная стойкость многофазных сплавов определяется, прежде всего, электродными потенциалами основной и вторич-

ной фаз. Частицы анодных вторичных фаз не изменяют коррозионную стойкость сплава, так как они растворяются в начале процесса коррозии и поверхность становится однофазной. С увеличением дисперсности и площади катодных включений уменьшается  $P_k$ , а коррозионный ток растет.

Электрическое сопротивление коррозионного элемента мало, так как металлы и электролит обладают высокой электрической проводимостью. Кроме того, анод непосредственно контактирует с катодом. Все это объясняет приверженность металлов электрохимической коррозии. На коррозионную стойкость металлов оказывают влияние пленки продуктов коррозии, образующиеся на корродируемой поверхности. Их защитные свойства проявляются с увеличением электрического сопротивления и поляризуемостей анода  $P_a$  и катода  $P_k$ . Электролит может растворять такие защитные пленки и снижать коррозионную стойкость. Растворимость защитных пленок у разнообразных металлов проявляется в различных электролитах. Пассивирующиеся металлы имеют коррозионную стойкость в нейтральных и кислых окисляющих средах, а также в щелочах (кроме алюминия). Непассивирующиеся металлы стойки в нейтральных и щелочных средах, а в кислых средах, в особенности окисляющих, активны. По характеру разрушения различают равномерную и местную коррозию. Скорость равномерной коррозии оценивают удельной потерей массы в единицу времени ( $\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ) или уменьшением размера за определенный период времени ( $\text{мкм}/\text{год}$ ).

В зависимости от условий, в которых протекает процесс коррозии, ЭХК называют атмосферной, морской, почвенной, кислотной, щелочной.

### 3.2. Атмосферная коррозия металлоконструкций

Атмосферная коррозия (АК) – наиболее распространенный вид коррозии. В процессе эксплуатации металлических конструкций неизбежно увлажнение и загрязнение их поверхности, что является первопричиной возникновения и развития АК. Образование пленочной влаги на металлоконструкции зависит от следующих факторов: относительной влажности воздуха, температуры поверхности металла, атмосферных осадков, наличия в атмосфере гигроскопичных продуктов, состояния поверхности и пористости материала (металл, бетон, конверсионное покрытие). В воздухе содержится водяной пар, количество которого определяет величину абсолютной влажности. Влажностное состояние воздуха оценивается такими параметрами, как давление водяного пара  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  и относительная влажность  $W$ . Величина  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  может изменяться от 0 до максимального парциального давления  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$ , соответствующего полному насыщению воздуха.

Абсолютная влажность увеличивается с повышением температуры. Каждому значению температуры при одинаковом атмосферном давлении соответ-

ствуется определенное максимальное парциальное давление  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$ . Эту температуру называют точкой росы  $T_{\text{росы}}$ .

Относительная влажность  $W$  характеризует степень насыщения воздуха водяным паром, то есть

$$W = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}},$$

где  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  – парциальное давление водяного пара, Па;  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$  – максимальное парциальное давление паров  $\text{H}_2\text{O}$ , Па.

Чем выше влажность, тем слабее энергия связи влаги с воздухом. Когда  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  приближается к  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$ , образуются многочисленные микрокапли, которые постепенно укрупняются и осаждаются на поверхности конструкций в виде конденсата. Причиной его образования может быть быстрое охлаждение воздуха или перепад температуры. Другой причиной конденсирования воды является содержание в воздухе гигроскопической пыли или аэрозолей, снижающих  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$ . При любой влажности часть воды из воздуха переходит на поверхность конструкции за счет сорбции. В сухом воздухе адсорбционный слой влаги соизмерим с толщиной молекулярного слоя воды. По мере повышения относительной влажности толщина слоя влаги на поверхности увеличивается и может достигать 1 мкм и более.

Атмосферную коррозию, протекающую под молекулярным слоем влаги (до 10 нм), называют сухой атмосферой коррозией. Сухая коррозия характеризуется поверхностным окислением металла по химическому механизму взаимодействия какого-либо реагента в газообразном виде. Например,  $\text{O}_2$  воздуха и  $\text{H}_2\text{S}$ , как примесь в воздухе, взаимодействуют с поверхностью металла (потускнение никелевых, цинковых, оловянных покрытий, латунных изделий, почернение медных и серебряных покрытий). Дальнейшее увеличение влажности способствует увеличению толщины пленки воды. Адсорбционные процессы от моно- и полимолекулярных взаимодействий переходят к капиллярной конденсации; вода проявляет свойства электролита, что имеет решающее значение для процессов коррозии. В таких условиях начинается влажная коррозия. Оптимальный размер пор для капиллярной конденсации 10...1000 нм. Ее могут стимулировать также шероховатость поверхности и загрязнения в виде твердых частиц. Интенсивная капиллярная конденсация, как и развитие коррозионных процессов, происходит при относительной влажности более 70...75%. Эти значения влажности считают критическими  $W_{\text{кр}}$ . Для различных металлов значения  $W_{\text{кр}}$  находятся в пределах между 50...70%.

Атмосферная коррозия при значениях влажности выше  $W_{\text{кр}}$  протекает по электрохимическому механизму. При  $W > 90\%$  скорость коррозии сталей подчиняется закону:

$$\vartheta_k = \frac{\vartheta_o}{l W_o - W},$$

где  $\vartheta_k$  – скорость коррозии при данной влажности  $W$ ;  $\vartheta_o$  – скорость коррозии при  $W=100\%$ ;  $W_o$  – влажность, соответствующая насыщению;  $l$  – толщина пленки влаги.

Активность воды в области значений относительной влажности между  $W_{кр}$  и  $100\%$  возрастает примерно на порядок, поэтому скорость коррозии  $\vartheta_{ск}$  при сверхкритической влажности  $W_{ск}$  характеризуется уравнением

$$\vartheta_{ск} = \vartheta_o W_{ск}^2,$$

$$\text{где } W_{ск} = (W - W_{кр}) / (100 - W_{кр}).$$

Влажная атмосферная коррозия протекает по механизму электрохимической коррозии при полном погружении металла в электролит и связана с функционированием локальных микроэлементов.

Имеющиеся в воздухе загрязняющие вещества как органического, так и неорганического происхождения повышают коррозионную активность атмосферной влаги. Агрессивные газы  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NO_2$ ,  $SO_3$  и другие оказывают существенное влияние на химический состав атмосферных осадков, так как эффект их поглощения и растворения весьма высок. Один литр дождя при падении с высоты 1 км омывает более  $500 \text{ м}^3$  воздуха. Снег также адсорбирует большинство газов и твердых продуктов, сбрасываемых в атмосферу предприятиями.

Коррозионное воздействие на металлоконструкцию оказывают не только влага и газы, но и аэрозоли солей и частицы твердых веществ. Источниками аэрозолей солей являются разрушающиеся горные породы, солончаковые почвы, приморские зоны, имеющие повышенное содержание хлоридно-сульфатных натриевых солей. К агрессивным относят воздушные массы сухих степей и полупустынь, несущие карбонатно-сульфатные, хлоридные и силикатные натриевые соли. Твердые частицы, попавшие на поверхность металлоконструкций, являются «ядрами» конденсации, стимулирующими на поверхности образование капиллярной влаги. Наибольшую коррозионную опасность представляют частицы, обладающие высокой гигроскопичностью, при растворении которых образуются агрессивные жидкие среды (например  $NaCl$ ). Для прогнозирования коррозионной стойкости металлов необходимо учитывать химический состав воздуха в приземных слоях атмосферы, а также эксплуатационные особенности сооружений, размещаемых в различных районах страны. Характерная особенность атмосферной коррозии – ее зависимость от сезонных колебаний метеорологических параметров. Интенсификация процесса наблюдается в весенне-летний и летне-осенний периоды, что совпадает с повышенными значениями  $W$  и количества атмосферных осадков. В средней полосе России наибольшее увлажнение фазовыми пленками воды происходит при температуре  $0...5^\circ\text{C}$ . Если для металла продолжительность смачивания фазовыми пленками воды является основным фактором развития коррозии, то

для капиллярно-пористых материалов – циклическое замораживание и оттаивание. Температурный фактор оказывает неоднозначное влияние на процессы коррозии. Время увлажнения поверхности и содержание загрязнений в пленках воды зависит от сезонных температур. Область температур естественной атмосферы можно ограничить диапазоном от  $-50$  до  $+50^{\circ}\text{C}$ .

В области положительных температур при сохранении пленок влаги на поверхности металлоконструкций наблюдается увеличение скорости коррозии с повышением температуры. Однако в условиях естественной атмосферы при повышении температуры процесс испарения  $\text{H}_2\text{O}$  становится более интенсивным и поверхность высыхает. При отрицательных температурах коррозионные процессы замедляются. Квазизидкие пленки воды толщиной несколько нанометров сохраняются на поверхности металлов при низких температурах воздуха от  $-10$  до  $-20^{\circ}\text{C}$ . Сохранение высокой подвижности молекул воды в адсорбционном состоянии способствует протеканию коррозионных процессов с достаточно высокой скоростью в области отрицательных температур. Механические загрязнения и особенно мицелии грибов способствуют сохранению водных пленок на поверхности металлоконструкций в широком диапазоне температур.

Для определения скорости атмосферной коррозии кроме данных по влажности, температуре, загрязненности окружающего воздуха, необходимы знания о продолжительности, степени увлажнения и характере загрязнения поверхности металла. Водородный показатель pH водных пленок, воздухообмен и общая продолжительность эксплуатации металлоконструкций являются решающими факторами при развитии атмосферной коррозии. При рассмотрении системы «металл – среда» с позиции плохо организованной системы, где многие явления не детерминированы, а причинность связей недостаточно изучена, процесс атмосферной коррозии можно описать математическими моделями.

Для построения модели атмосферной коррозии вводятся следующие понятия:

1) Коррозионный эффект (КЭ), характеризующий коррозионные потери, является функцией продолжительности увлажнения  $t$  металла адсорбционными или фазовыми (за счет прямого попадания воды) пленками, а также функцией концентрации  $C$  агрессивного компонента в атмосфере и в пленке влаги на поверхности. Увлажнение поверхности зависит от влажности воздуха, температуры, солнечной радиации, воздухообмена и других факторов. Для определения скорости атмосферной коррозии предложена общая модель процесса:

$$\text{КЭ} = \vartheta_a t_a + \vartheta_{\text{ф}} t_{\text{ф}},$$

где  $\vartheta_a$  и  $\vartheta_{\text{ф}}$  – скорость коррозии металла под адсорбционной и фазовой пленками воды, соответственно;  $t_a$  и  $t_{\text{ф}}$  – продолжительность увлажнения поверхности адсорбционной и фазовой пленками воды.

Разделение водных пленок на адсорбционную и фазовую основано на различии их физико-химических свойств. Поверхностная и объемная электропроводность воды в адсорбированном состоянии ниже, чем в объемной фазе. Установлено, что при температурах до  $-20^{\circ}\text{C}$  на поверхности твердых тел, в том числе и металлов, существует квазижидкая пленка воды. Растворение газов в адсорбционной пленке воды становится заметным только с определенных толщин. Например, диоксид серы  $\text{SO}_2$  начинает растворяться только при наличии 5...8 молекулярных слоев воды. Толщины адсорбционных слоев влаги зависят не только от относительной влажности, но и от температуры воздуха и имеет максимум в температурной области, близкой к нулю ( $0^{\circ}\text{C}$ ). Область перехода адсорбционных пленок воды к фазовым характеризуется толщинами 10...100 нм. Если предположить, что скорость коррозии металлов под адсорбированными пленками описывается линейной функцией от концентрации загрязнения в атмосфере, то выражение для КЭ принимает вид:

$$\text{КЭ} = \vartheta_a t_a + \alpha C t_a + \vartheta_\phi t_\phi,$$

где  $\alpha$  – коэффициент, характеризующий влияние загрязнения, например,  $\text{SO}_2$  или аэрозоля хлорида, на коррозию;  $C$  – концентрация загрязнения атмосферы;  $t_\phi$  – суммарная продолжительность увлажнения поверхности жидкофазными и смешанными осадками в виде дождя, снега и росы;  $t_a$  – суммарная продолжительность нахождения поверхности конструкции во влажном воздухе с  $W > 80\%$  (за вычетом  $t_\phi$ );  $\vartheta_a$  и  $\vartheta_\phi$  – скорость коррозии металла под адсорбционной и фазовой пленками воды.

Коэффициент  $\alpha$  показывает, во сколько раз возрастает скорость коррозии металла при введении в условно чистую атмосферу  $1 \text{ мг/м}^3 \text{ SO}_2$  или при осаждении на поверхность металла  $1 \text{ мг/м}^2$  хлоридов в сутки. Если принять во внимание, что атмосфера загрязнена несколькими загрязнителями, то выражение для КЭ примет вид:

$$\text{КЭ} = \vartheta_a t_a + t_a \sum_i^n \alpha_i C_i + \vartheta_\phi t_\phi.$$

Если металлоконструкция эксплуатируется в отапливаемом помещении, то  $t_\phi = 0$ . Поэтому выражение для КЭ будет иметь вид:

$$\text{КЭ} = \left( \vartheta_a + \sum_i^n \alpha_i C_i \right) t_a.$$

Зависимость скорости коррозии от относительной влажности  $W$  и концентрации диоксида серы  $\text{SO}_2$  имеет вид:

$$\vartheta_k = 1,028 \cdot 10^{-3} (W - 48,4) C_{\text{SO}_2} = 1,028 \eta,$$

где  $\eta$  – атмосферный фактор с учетом влияния  $\text{SO}_2$ .

При значительных загрязнениях атмосферы кинетика коррозионного процесса будет другой, и модели должны строиться с учетом коррозионных эффектов, полученных экспериментально или измеренных в условиях экс-



плуатации металлоконструкций. Для описания влияния климатических условий на надежность и долговечность металлических сооружений Кохом было введено понятие технической жесткости климата и погоды, под которым понимается интенсивность воздействия комплекса климатических факторов на эксплуатационные свойства материалов и надежность машин, оборудования и сооружений.

### **3.3. Методы защиты от атмосферной коррозии**

Методы защиты от атмосферной коррозии делятся на две группы:

- 1) методы, направленные на воздействие на металл или конструкцию;
- 2) методы, направленные на воздействие на среду.

Методы первой группы подразделяются следующим образом:

а) нанесение металлических, конверсионных, неметаллических и комбинированных покрытий;

б) легирование металлов. Небольшие количества Cu, P, Ni, Cr в стали способствуют значительному снижению скорости коррозии в морской воде и промышленной атмосфере примерно на 30...50%. Легирование стали 2% Ni и 3% Cr снижает скорость коррозии дополнительно на 50...70%, в том числе в тропической атмосфере. Высоколегированные стали и алюминий, применяемые в конструктивных элементах зданий и сооружений, отличаются стойкостью к потускнению в городских и сельских районах, а сплав хастеллой (54% Ni, 17% Mo, 5% Fe, 15% Cr, 4% W) – в морских атмосферах.

Из методов второй группы распространены следующие:

а) снижение относительной влажности путем повышения температуры воздуха или поглощения содержащейся в нем влаги. Понижение  $W$  до 50% во многих случаях достаточно для предотвращения атмосферной коррозии. Метод эффективен за исключением случаев, когда коррозия вызывается агрессивными примесями в воздухе (кислыми или щелочными парами, летучими ингредиентами древесины, пластмасс);

б) использование парофазных (летучих) ингибиторов коррозии. В качестве ингибиторов коррозии целесообразно применение веществ универсального действия, ингибирующих также процессы старения и биоповреждений;

в) применение дополнительной защиты с помощью консервационных составов, легко снимаемых покрытий и микровосковых составов, которые увеличивают время эксплуатации металлических сооружений в атмосферных условиях и относятся к методам комплексной защиты.

### **3.4. Коррозия в почвах и грунтах**

Почва – внешний слой литосферы, формирующийся в результате одновременно протекающих процессов выветривания горных пород и почвообразования, обусловленного деятельностью микроорганизмов и

растений. Грунт – это горные породы, не подвергаемые выветриванию и расположенные ниже зоны жизнедеятельности большинства микроорганизмов и растений.

Влажную почву и грунт, являющиеся гетерогенной капиллярно-пористой, а часто и коллоидной системой, можно считать проводниками второго рода, то есть электролитами, а процесс коррозии металла в почве и грунте можно рассматривать с позиции электрохимической теории. Почва и грунт – ионные проводники электрического тока даже при минимальной влажности, то есть при наличии в почве только химически или физико-химически связанной воды. Подземная электрохимическая коррозия – это процесс разрушения металла вследствие его взаимодействия с коррозионной средой (раствором почвенного электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительной компоненты коррозионной среды протекают не в одном акте, и их скорости зависят от электродного потенциала. Электрохимическая коррозия сопровождается протеканием электрического тока. Различают следующие виды коррозии:

1) Подземная коррозия – коррозия в почвах и грунтах, вызываемая электрохимическими микро- и макропарами, возникающими на металле в местах соприкосновения его с коррозионной средой, играющей роль электролита. Коррозионные пары возникают при неоднородности металла сооружения, неоднородности структуры почвы и состава электролита, различии температуры, влажности и воздухопроницаемости почвы по трассе сооружения и т.д. Подземная биокоррозия вызывается жизнедеятельностью микроорганизмов, воздействующих на металл. Процесс завершается электрохимической коррозией.

2) Электрокоррозия – коррозия металлического подземного сооружения, вызванная проникновением токов утечки (например, с рельсов электрифицированного транспорта или других промышленных электроустановок и сооружений). Электрокоррозия имеет разновидности:

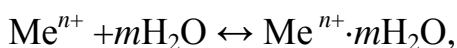
а) коррозия блуждающим током – электрохимическая коррозия металла под действием блуждающего тока;

б) коррозия внешним током, происходит при протекании через металл и электролит электрического тока от постороннего источника.

Различают также сплошную и местную коррозию, равномерную, неравномерную и контактную коррозию. Анодный процесс заключается в переходе металла анода в электролит в виде катионов с оставлением эквивалентного количества электронов в металле:

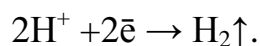


Катионы, переходя в электролит, образуют гидратированные ионы:



где  $m$  – количество молекул воды в гидратированном виде;  $n$  – валентность металла.

Освободившиеся электроны перемещаются по металлу от анодного участка к катодному, где участвуют в реакции восстановления. Катодный процесс сопровождается ассимиляцией, то есть поглощением избыточных электронов деполяризаторами электролита. При подземной коррозии деполяризация происходит за счет разряда ионов водорода (водородная деполяризация) и ионизации атомов кислорода (кислородная деполяризация). В кислых средах водородная деполяризация протекает по реакции:



При наличии кислорода в электролите происходит кислородная деполяризация с образованием гидроксид-ионов:



Большинство почв и грунтов имеют нейтральную реакцию, поэтому процесс коррозии подземных металлических сооружений протекает с кислородной деполяризацией. Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$  образуют нерастворимый осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , который может разлагаться:



Общая реакция коррозии складывается из двух сопряженных, но самостоятельно протекающих процессов: анодный и катодный. В большинстве случаев эти процессы протекают на различных участках, так как поверхность металлической конструкции состоит из некоторого числа микро- и макрокоррозионных пар, и скорость коррозии зависит от числа таких пор и интенсивности их работы. Такой механизм коррозии называется гетерогенно-электрохимическим. Если анодные и катодные процессы протекают на одном и том же участке, чередуясь, то это гомогенно-электрохимический механизм коррозии. Разрушение металла происходит только на анодных участках. На катодных участках потерь металла не наблюдается. По гомогенному механизму протекает коррозия чистых металлов. Наличие примесей и структурная неоднородность стали, микроструктурная неоднородность прилегающих почвы или грунта, несплошность слоев оксида железа на стали приводят к возникновению микрокоррозионных элементов. Различный состав электролита и различные условия аэрации у отдельных участков поверхности металлического сооружения, контакт разнородных металлов приводят к возникновению макрокоррозионных гальванических элементов. Скорость сопряженного коррозионного процесса определяется скоростью той реакции, которая протекает с наименьшей интенсивностью. Процесс, кинетика которого определяет скорость коррозии, называется контролирующим. В плотных или увлажненных почвах наблюдается катодный контроль при коррозии металлов. Анодный контроль характерен больше для сухих, рыхлых и хорошо аэрируемых почв, когда затруднен отвод катионов металла от анодного участка поверхности металлоконструкции. При равенстве скоростей анодного и катодного процессов наступает равновесие в системе «металл – почва». Потенциал металла относи-

тельно электролита, при котором наступает равновесие и растворение металла прекращается, называется равновесным потенциалом. Равновесные потенциалы металлических электродов, погруженных в раствор собственной соли с эквивалентной концентрацией ионов данного металла, равной 1 моль/дм<sup>3</sup>, измеренные относительно нормального водородного электрода, потенциал которого условно равен нулю, называются нормальными потенциалами. Нормальный потенциал является количественной мерой химической активности металлов в воде и водных растворах их собственных солей. Металлы образуют электрохимический ряд напряжений, в котором они расположены по убыванию их химической активности или по увеличению алгебраической величины нормального потенциала. Чем дальше в ряду напряжений металлы расположены друг от друга, тем больше разность потенциалов и большей величины ток возникает при замыкании цепи электродов.

При подземной коррозии металлы находятся не в растворах солей, а в растворах других электролитов, поэтому в электродных процессах на границе раздела «металл – электролит» могут принимать участие также ионы других металлов или ионы водорода  $H^+$ . При этом на величину потенциала более весомое влияние по сравнению концентрацией собственных ионов оказывает водородный показатель pH, то есть концентрация ионов  $H^+$ . Кроме того, влияют совместно протекающие различные процессы: образование ионов  $OH^-$ , выделение молекулярного водорода  $H_2$ , реакции, приводящие к появлению оксидных и других пленок. Установившийся в таких условиях потенциал отличается от нормального и называется стационарным, или естественным. Стационарный потенциал – это равновесный потенциал металла в данном конкретном электролите при отсутствии внешнего тока. При установлении стационарного естественного потенциала ток, идущий на растворение металла на анодных участках, полностью компенсируется током, идущим на восстановление  $O_2$  на катодных участках. Стационарные потенциалы обычно измеряют относительно медносульфатного неполяризующегося электрода сравнения, который практически не изменяет потенциала при прохождении через него тока и имеет определенный равновесный потенциал, равный 0,34В относительно нормального водородного электрода.

Значение стационарного потенциала углеродистых и низколегированных сталей в грунте по отношению к медносульфатному электроду сравнения примерно одинаково и близко к – 0,55В. В зависимости от состава и влажности грунтов, а также состояния защитных покрытий величина стандартного потенциала может колебаться на  $\pm 0,2В$ . Смещение потенциала в отрицательную сторону происходит при увеличении влажности, снижении удельного электрического сопротивления защитного покрытия. Во влажной и глинистой почве стационарный потенциал более отрицателен, чем в песчаной. Во влажной и глинистой почве он может достигать –0,7...–0,8В, а в песчаных –0,3...–0,4В по отношению к медносульфатному электроду сравнения. Продукты коррозии, содержащиеся на поверхности металла, смещают величину стационар-

ного потенциала в положительную сторону. Чем отрицательнее стационарный потенциал металлической конструкции в почве или грунте, тем сильнее она склонна подвергаться коррозии. Однако даже при отсутствии блуждающих токов и токов катодной защиты величина стационарного потенциала не является однозначным показателем коррозионной опасности подземного металлического сооружения.

Потенциал любого электрода при погружении его в электролит в той или иной степени изменяется, когда через него пропускается электрический ток и достигает значения, которое называется потенциалом под током, или поляризационным потенциалом. При этом происходит поляризация электрода.

Поляризация – это любое трансформирование поверхности металла, находящегося в электролите, возникающее в результате воздействия входящего или выходящего тока и связанное с изменением потенциала на границе раздела «металл – электролит».

Причиной возникновения поляризации является замедленное протекание какой-либо стадии коррозионного процесса. Такой замедленной стадией чаще всего является изменение концентрации катионов металла, водорода, свободного кислорода в приэлектродном слое. Такая поляризация называется концентрационной. Зависимость потенциала от концентрации ионов металла или водорода описывается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\frac{\text{Me}^{n+}}{\text{Me}^0}} = \varphi_{\frac{\text{Me}^{n+}}{\text{Me}^0}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(C_{\text{Me}^{n+}}),$$

где  $\varphi_{\frac{\text{Me}^{n+}}{\text{Me}^0}}$  – нормальный потенциал данного металла;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К);  $T$  – абсолютная температура;  $F$  – число Фарадея, равное 96480 Кл/моль;  $n$  – степень окисления металла, которую он проявляет в данной электродной реакции;  $C_{\text{Me}^{n+}}$  – концентрация собственных ионов металла в растворе, моль/дм<sup>3</sup>.

Если замедленной стадией является процесс растворения металла на анодных участках поверхности, то наблюдается анодная поляризация, при которой потенциал металла смещается в более положительную сторону. При электрохимической коррозии металла любого вида имеет место поляризация. Поляризация задерживает разрушение металла, уменьшая скорость электрохимических процессов.

Процессы деполяризации уменьшают поляризацию, смещение потенциалов у электродов и увеличивают скорость коррозии.

Зависимости скоростей анодной и катодной реакции коррозионного процесса представлены на поляризационных коррозионных диаграммах (рис. 3.1).

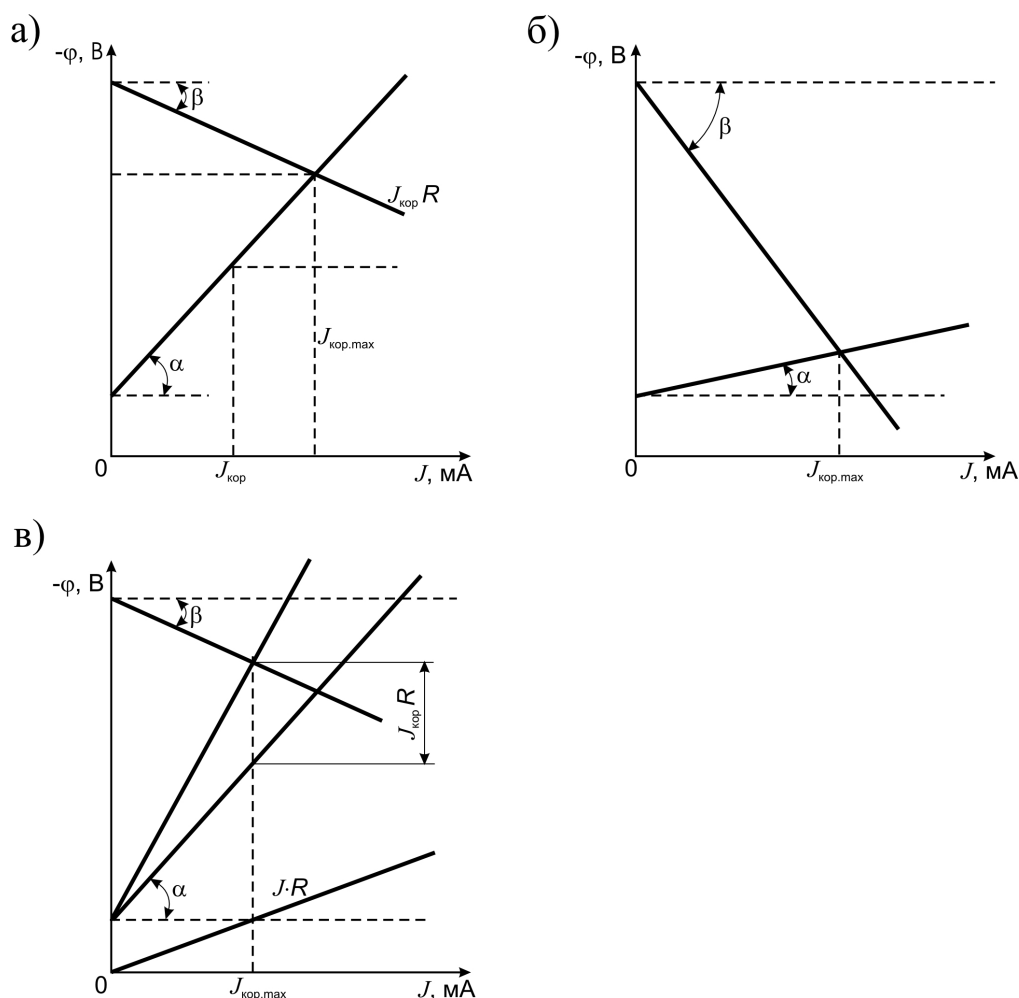


Рис. 3.1. Коррозионные диаграммы для различных контролирующих факторов процесса коррозии:

- а) катодный контроль; б) анодный контроль;  
в) катодно-омический контроль

Наклон поляризационных кривых характеризует скорость протекания электродной реакции и находится в прямой зависимости от поляризационного сопротивления и силы тока: чем меньше угол наклона, тем больше скорость электродной реакции, так как снижается сопротивление электрода протеканию на нем реакции. Величины  $\text{tg}(\alpha)$  и  $\text{tg}(\beta)$  представляют собой поляризационные сопротивления катода  $R_k$  и анода  $R_a$ , соответственно. Сопротивления  $R_k$  и  $R_a$  определяют контролирующий фактор процесса коррозии.

Скорость коррозии металла в грунте и почве зависит от многих их свойств: структуры, пористости, влажности, минерализации грунтовых вод, pH, воздухопроницаемости, удельного электрического сопротивления и температуры среды. Влагоемкость и водопроницаемость определяются структурой и пористостью почв и грунтов. Влажность – это степень наполнения водой почвы; она равна отношению массы воды, находящейся в единице объема почвы, к массе твердого сухого вещества в этом же объеме. Влажность суще-

ственно влияет на коррозионный процесс. При увеличении влажности уменьшается удельное электрическое сопротивление почвы, и это стимулирует протекание коррозионных процессов. С влажностью почвы связана ее аэрируемость, или воздухопроницаемость. Изменение этих свойств по глубине залегания подземного металлического сооружения является причиной образования пар дифференциальной аэрации: при недостатке кислорода образуется анод, а при его избытке – катод электрохимической пары.

Солевой состав почвы и значение pH почвенного электролита не являются однозначными показателями степени коррозионной активности почвы. В солончаковых почвах наблюдается значительное количество ионов  $\text{Cl}^-$ , поэтому эти почвы коррозионно-активны по отношению к стали. Кислые, гумусовые и болотные почвы имеют низкое значение водородного показателя pH. По величине pH почвы делятся на кислые с  $\text{pH}=0\ldots5$ ; нейтральные – с  $\text{pH}=6\ldots8$ ; щелочные – с  $\text{pH}=9\ldots14$ . Минимальная агрессивность почвы для некоторых металлов наблюдается при следующих значениях pH: железо –  $10\ldots14$ ; свинец –  $7\ldots8$ ; алюминий –  $6\ldots7$ .

Присутствующие в почве ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  затрудняют образование сплошных защитных пленок. Высокое содержание хлоридов сопровождается интенсивной коррозией стали. Для алюминиевых конструкций опасно присутствие в почве и грунте растворимых хлористых солей, а для свинцовых оболочек кабелей опасно присутствие органических и азотистых соединений.

Интегральным показателем, характеризующим все перечисленные факторы, является удельное электрическое сопротивление почвы  $\rho$ , равное сопротивлению протеканию электрического тока в условном почвенном проводнике площадью поперечного сечения  $1\text{ м}^2$  и длиной 1 м. В определенном диапазоне между  $\rho$  и коррозионной активностью почвы существует прямая зависимость: чем меньше удельное электрическое сопротивление почвы, тем больше интенсивность коррозии. Величина  $\rho$  наиболее точно характеризует коррозионную активность почв и грунтов по отношению к стали.

Коррозионную активность грунтов по отношению к стали подземных сооружений оценивают по удельному сопротивлению грунта, по потере массы образцов и плотности поляризующего тока (табл. 3.1).

Т а б л и ц а 3 . 1

Коррозионная активность грунтов по отношению к стали

Коррозионная активность	Удельное электрическое сопротивление грунта, Ом·м	Потеря массы образца, г	Средняя плотность поляризующего тока, мА/см <sup>2</sup>
Низкая	Свыше 100	До 1	До 0,05
Средняя	20...100	1...2	0,05...0,20
Повышенная	10...20	2...3	0,20...0,30
Высокая	5...10	3...4	0,30...0,40
Очень высокая	До 5	Свыше 4	Свыше 0,40

Коррозию подземных металлических сооружений вызывают и блуждающие токи. Основные источники блуждающих токов в земле – это пути электрифицированного рельсового транспорта, работающего на постоянном или переменном токе промышленной частоты (рельсы железных дорог, трамвая, метрополитена), линии электропередачи по системе «провод – земля». При протекании тягового тока по рельсам вследствие несовершенной электроизоляции происходит утечка тока в грунт, что сопровождается падением напряжения. Суммарный ток утечки зависит от параметров рельсового пути: чем меньше продольное и больше переходное сопротивление пути, тем меньше суммарное падение напряжения. Наличие блуждающих токов по трассе проектируемого подземного металлического сооружения определяется по результатам измерений разности потенциалов между проложенными в данном районе подземными металлическими конструкциями и землей. Для измерения разности потенциалов применяют высокоомные вольтметры с внутренним сопротивлением не менее 20 кОм. Контакт с грунтом осуществляется с помощью стального или неполяризующего электрода сравнения. Показания вольтметра рекомендуется отмечать через каждые 5...10 минут в каждом измерении. Если разность потенциалов изменяется по величине и знаку или только по величине, то это указывает на наличие в земле блуждающих токов. Если же измеряемая разность потенциалов имеет устойчивый характер, то это указывает на наличие в земле токов почвенного происхождения, либо токов от линии передач постоянного тока по системе «проводник – земля». Распределение блуждающих токов в земле зависит от потенциалов рельсов относительно окружающей среды, которые непрерывно изменяют свою величину в результате постоянного изменения нагрузки подвижного состава. В зависимости от числа и расположения электровазов потенциалы отдельных участков рельсового пути будут изменяться как по величине, так и по знаку.

Протекающие в земле блуждающие токи, встречая на своем пути металлические конструкции, проникают в них и текут на некотором протяжении, создавая анодные и катодные зоны.

Подземные сооружения, находящиеся под действием блуждающих токов, обладают обратной полярностью по отношению к грунту по сравнению с соответствующими участками рельсовой сети. Коррозия металла в поле блуждающих токов протекает по законам электролиза. При этом разрушение металла интенсифицируется процессами почвенной коррозии. Совпадение анодных зон коррозионных пар и блуждающих токов приводит к усилению коррозии. При больших потенциалах блуждающих токов наблюдается подавление тока анодной цепи макропар, возникающих в процессе почвенной коррозии, и распространение разрушения на все макроучастки сооружения в анодной зоне блуждающих токов. Длина этих зон определяется изменением потенциала на границе контакта «сооружение – грунт».



Блуждающие токи смещают величину поляризационного потенциала сооружения в анодных зонах в положительную сторону относительно стационарного потенциала, а в катодных зонах – в более отрицательную область значений. Если анодная зона блуждающих токов устойчива, то интенсивность процесса коррозии не зависит от величины pH грунтов и от их солесодержания. Степень коррозионной опасности, в основном, определяется поверхностной плотностью тока утечки. Существенным фактором, ограничивающим блуждающие токи, является изоляция подземного сооружения. Сопротивление изоляции подземной металлической конструкции – наиболее существенный фактор ограничения блуждающих токов, действующих на сооружение.

В знакопеременной зоне влияния блуждающих токов материальные потери от коррозии снижены. По мере увеличения частоты тока отклонение от закона Фарадея также увеличивается. Степень несимметрии блуждающих токов по амплитуде, а также неравенство продолжительности анодных и катодных импульсов могут быть охарактеризованы усредненным коэффициентом  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{q^+}{q^+ + q^-},$$

где  $q^+$  и  $q^-$  – количество электричества, «стекающего» с сооружения во время анодных и катодных импульсов соответственно.

Оценку степени коррозионной опасности в знакопеременных зонах производят, измеряя разность потенциалов «сооружение – грунт». Коэффициент несимметричности блуждающих токов рассчитывают по формуле

$$\gamma = \frac{S^+}{S^+ + S^-},$$

где  $S^+$  и  $S^-$  – суммарная площадь положительных и отрицательных импульсов за время измерения соответственно.

При планиметрировании анодных и катодных импульсов за нулевую линию принимают линию стационарного потенциала  $\phi_{ст.}$ . Для стали принято  $\phi_{ст.}=0,55$  В, для Рb –  $\phi_{ст.}=0,44$  В, а для Al –  $\gamma_{ст.}=-0,7$  В.

Коэффициент  $\gamma$  изменяется в пределах от 0 до 1. Устойчивому катодному состоянию сооружения соответствует предельное значение  $\gamma=0$ , а устойчивому анодному состоянию –  $\gamma=1$ .

Знакопеременный блуждающий ток со значительным преобладанием катодных импульсов создает условия, приближающиеся к условиям коррозионной безопасности (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Оценка степени коррозионной безопасности в знакопеременных зонах

Коэффициент несимметричности $\gamma$	Степень опасности электрокоррозии и рекомендации по защите
До 0,3	Безопасная зона
0,3...0,6	Сравнительно опасная зона. Катодная поляризация осуществляется во вторую очередь после защиты в устойчивых анодных зонах.
Свыше 0,6	Опасная зона. Катодная поляризация осуществляется наравне с защитой в устойчивых анодных зонах

В результате воздействия блуждающих токов на сооружениях из металла могут создаваться условия для искрообразования и процесса электрохимической коррозии. Продукты коррозии, образующиеся на поверхности стали в грунтах при воздействии переменного тока, более плотные, чем продукты коррозии при действии постоянного тока. Неравномерность и несплошность их активизируют действие переменного тока, так как в местах оголения металла резко возрастает плотность тока утечки, вследствие чего активно развиваются локальные поражения стали в виде питтингов и глубоких язв, создающие опасность сквозных повреждений.

Смещение электродного потенциала металлоконструкции, вызванного переменным током, измеряют по схеме с компенсацией стационарного потенциала (рис. 3.2).

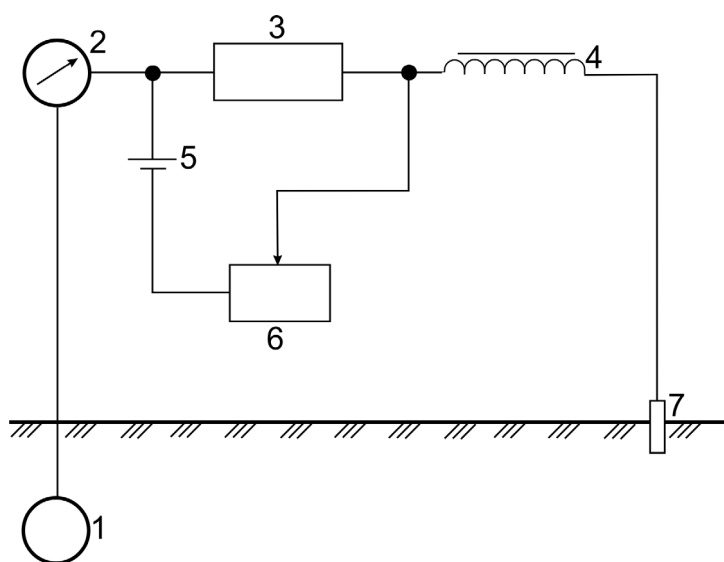


Рис. 3.2. Компенсационная схема измерения разности потенциалов «сооружение – грунт»:

- 1 – сооружение; 2 – милливольтметр; 3 – сопротивление 100 Ом;  
 4 – дроссель индуктивностью не менее 100 мГ;  
 5 – элемент типа 1,6-ФМЦ-V-3,2; 6 – регулируемое сопротивление 500 Ом;  
 7 – медносульфатный электрод сравнения

Если смещение электродного потенциала в отрицательную сторону на протяжении замеров неизбежно совпадает с увеличением переменного потенциала подземного сооружения по отношению к земле, то оно связано с воздействием переменного тока и свидетельствует о наличии коррозионной опасности.

### **3.5. Методы защиты от подземной коррозии**

Защита подземных металлических сооружений делится на пассивную и активную. К пассивной защите относятся: изоляция сооружения от контакта с окружающим грунтом и ограничение влияния блуждающих токов. Активной защитой является создание защитного потенциала сооружения по отношению к окружающей среде.

Изоляция металлоконструкции от контакта с окружающей средой осуществляется выбором соответствующего для данной конструкции защитного покрытия, в наибольшей степени отвечающего условиям эксплуатации; рациональным выбором места расположения металлического сооружения; использованием специальных способов прокладки в каналах, блоках, туннелях, коллекторах. Протяженные подземные металлические сооружения должны прокладываться по трассам с наименьшей коррозионной опасностью: не агрессивные грунты, отсутствуют свалки мусора, промышленных отходов, стоки вод промышленных и коммунальных предприятий.

Влияние блуждающих токов уменьшают с помощью мероприятий по снижению силы блуждающих токов непосредственно на их источниках и на подземных металлических конструкциях, подверженных действию этих токов. Для этого следует относить сооружения на расстояние более 500 м от полосы отвода железной дороги, электрофицированной переменным током; относить трассу сооружения на расстояние более 100 м от рельсового пути постоянного тока.

Покрытия, защищающие подземные металлические сооружения от коррозии, должны отвечать следующим требованиям:

- 1) быть химически-, атмосферо- и биостойкими, эластичными и сплошными;
- 2) иметь хорошую адгезию к металлу конструкции;
- 3) обладать высокой диэлектрической проницаемостью;
- 4) обладать высокой механической прочностью;
- 5) сохранять защитные свойства при отрицательных и положительных температурах;
- 6) сопротивляться осмосу и электроосмосу;
- 7) не должен содержать компонентов, вызывающих коррозию защищаемого металла.

Защитные покрытия делятся на нормальные, усиленные и очень усиленные. В зависимости от используемых материалов покрытия бывают:

- а) полимерные, экструдированные из расплава, сплавляемых на трубах из порошков, накатываемые на трубы из эмалей, из липких изоляционных лент;
- б) битумные и каменноугольные мастики.

На стальных подземных большой протяженности газопроводах, нефтепроводах, нефтепродуктопроводах применяют полимерные, битумно-резиновые, битумно-полимерные и другие защитные покрытия, которые в зависимости от защитной способности делятся на два типа: нормальные и усиленные.

На газопроводах с давлением до 1,2 МПа, нефтегазопродуктопроводах и их ответвлениях, предназначенных для газоснабжения городов, населенных пунктов в сельской местности и промышленных предприятиях, защитное покрытие выбирают в зависимости от условий прокладки, температуры и диаметра трубопровода.

На магистральных трубопроводах диаметром 1020 мм и более независимо от удельного сопротивления грунта, а также на всех трубопроводах, прокладываемых в засоленных почвах любого района страны, в болотистых, заболоченных и поливных почвах; на подводных переходах и в поймах рек, на переходах через автомобильные и железные дороги, на территориях компрессорных, газораспределительных и насосных станций; на пересечениях с различными трубопроводами, на участках промышленных и бытовых стоков, свалок мусора и шлака, на участках трубопроводов углеводородов применяются усиленные защитные покрытия. Во всех остальных случаях применяют защитные покрытия нормального типа.

Защитные покрытия очень усиленного типа применяют на стальных трубопроводах, прокладываемых в земле, в пределах территории городов и населенных пунктов, промышленных предприятий и на подземных емкостях сжиженного газа. Это битумно-полимерные, битумно-минеральные, полимерные, этиленовые и другие покрытия.

Защитная способность противокоррозионных покрытий с течением времени снижается в результате воздействия на них почвенного электролита и катодной поляризации при электрохимической защите. Качественную оценку состояния защитного покрытия производят по величине его электрического сопротивления (табл. 3.3).

Т а б л и ц а 3 . 3

Оценка качества защитных покрытий

Качество покрытия	Повреждения защитных покрытий	Примерные пределы удельного сопротивления, Ом·м
Отличное	Нет	10000 и выше
Хорошее	Очень мелкие и в единичном количестве	10000...1000
Удовлетворительное	Мелкие в небольшом количестве	1000...100
Плохое	Заметные на значительной площади	100...10
Очень плохое	Покрытие сильно разрушено	10...5
Совершенно разрушенное покрытие	Следы покрытия на сооружении	Меньше 5

В табл. 3.4 представлены конструкции некоторых битумных покрытий, а в табл. 3.5 – конструкции полимерных защитных покрытий.

Т а б л и ц а 3 . 4

Типы и материалы защитных битумных покрытий

Тип защитного покрытия	Материалы защитного покрытия	Толщина, мм, не менее	
		каждого слоя	общая
Нормальный	Грунтовка битумно-полимерная или битумная с расходом 0,1 кг/м <sup>2</sup>	—	—
	Мастика битумно-резиновая или битумно-полимерная	4,0	—
	Обмотка стеклохолста	—	—
	Наружная обертка	0,5	4,5
Усиленный	Грунтовка битумно-полимерная или битумная с расходом 0,1 кг/м <sup>2</sup>	—	—
	Мастика битумно-резиновая или битумно-полимерная	5,5	—
	Обмотка стеклохолста	—	—
	Наружная обертка	0,5	6,0
Очень усиленный (для труб всех диаметров и емкостей для сжиженного газа)	Грунтовка битумная	—	—
	Мастика битумно-асбополимерная или битумно-тальковая	2,5	—
	Обмотка из стеклохолста	—	—
	Мастика битумно-асбополимерная или битумно-тальковая	2,5	—
	Обмотка из стеклохолста	—	—
	Мастика битумно-асбополимерная или битумно-тальковая	2,5	—
	Наружная обертка	В зависимости от материала	7,5

Т а б л и ц а   3 . 5

Типы и материалы защитных полимерных покрытий

Тип защитного покрытия	Материалы защитного покрытия	Толщина, мм, не менее	
		каждого слоя	общая
Нормальный	Грунтовка полимерная или битумно-полимерная с расходом 0,1 кг/м <sup>2</sup>	—	—
	Лента полиэтиленовая изоляционная липкая	0,5	—
	Наружная обертка	1,0	1,5
Усиленный	Грунтовка полимерная или битумно-полимерная с расходом 0,1 кг/м <sup>2</sup>	—	—
	Лента поливинилхлоридная изоляционная	0,7	—
	Наружная обертка	1,0	1,7
Очень усиленный (для труб всех диаметров и емкостей для сжиженного газа)	Грунтовка полимерная	0,1	—
	Изоляционная лента в три слоя	0,5	—
	Наружная обертка	В зависимости от материала	2,6

Защита подземных металлических сооружений от коррозии принудительной анодной и катодной поляризацией называется электрохимической. Катодную поляризацию металлических подземных конструкций осуществляют таким образом, чтобы создаваемые на всей поверхности металлической конструкции поляризационные потенциалы по абсолютной величине были в определенном диапазоне: минимальные значения представлены в табл. 3.6, а максимальные – в табл. 3.7. Под поляризационным потенциалом понимают потенциал, который приобретает подземная металлическая конструкция в результате поляризации внешним током. Значения максимальных защитных потенциалов ограничены вследствие того, что при более отрицательных потенциалах покрытие отслаивается от металла под действием сил, действующих на границе раздела «металл – покрытие» в результате скопления миграционной воды под действием электроосмотического явления.

Т а б л и ц а 3.6

Минимальные значения защитных поляризационных потенциалов

Металл конструкции	Электрод сравнения		Среда
	водородный	медносульфатный	
Сталь	–0,55	–0,85	Во всех средах
Свинец	–0,20	–0,50	Кислая
	–0,42	–0,72	Щелочная
Алюминий	–0,55	–0,85	Во всех средах

Т а б л и ц а 3.7

Максимальные значения защитных поляризационных потенциалов

Металл конструкции	Защитное покрытие	Электрод сравнения		Среда
		водородный	медносульфатный	
Сталь	С защитным покрытием	−0,80	−1,10	Во всех средах
	Без защитного покрытия	Не ограничивается		
Свинец	С защитным покрытием	−0,80	−1,10	Кислая
	Без защитного покрытия	−1,00	−1,30	Щелочная
Алюминий	С частично поврежденным покрытием	−1,08	−1,38	Во всех средах

Катодную поляризацию осуществляют установками дренажной и катодной защиты, а также протекторными установками.

### 3.5.1. Электродренажная защита

Это наиболее эффективный метод защиты подземных металлических сооружений от блуждающих токов. В основу этого вида защиты положен принцип устранения анодных зон на сооружении. Это достигается дренажем (отводом) блуждающих токов с анодных зон сооружения в рельсовую часть цепи электротяги, имеющей отрицательный или знакопеременный потенциал. Потенциал металлического подземного сооружения смещается в отрицательную сторону, а анодные зоны, образованные утечкой блуждающих токов, ликвидируются. При этом катодные зоны в местах входа блуждающих токов в сооружение сохраняются. Электрический дренаж работает только в том случае, когда разность потенциалов «сооружение – элемент рельсовой сети» положительна или искусственно становится положительной. Электродренажную защиту осуществляют с помощью установок прямого, поляризованного и уси-

ленного дренажа. Прямой дренаж прост по конструкции и имеет реостат для регулирования дренируемого тока (рис. 3.3).

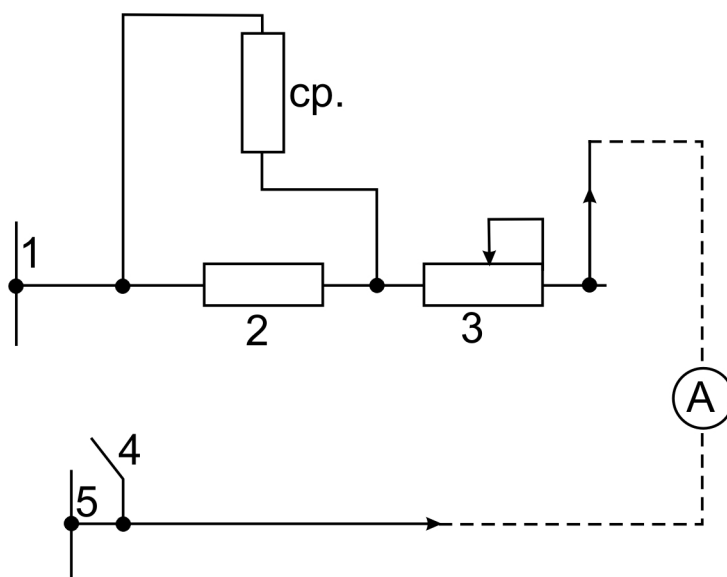


Рис. 3.3. Принципиальная схема прямого электрического дренажа:  
 1 – рельс; 2 – предохранитель; 3 – регулируемое сопротивление;  
 4 – рубильник; 5 – сооружение (трубопровод, металлоконструкция);  
 СР – сигнальное реле; А – амперметр для контроля тока

Прямой электродренаж применяется в том случае, когда потенциал сооружения  $\varphi_c$  постоянно выше потенциала элемента рельсовой сети  $\varphi_r$ , в который отводится блуждающий ток. Во избежание утечки блуждающего тока в землю в пункте дренирования разность потенциалов «сооружение – рельсы»  $\Delta\varphi_{ср}$  должна быть больше разности потенциалов «сооружение – земля»  $\Delta\varphi_{сз}$ . Прямой дренаж имеет двухстороннюю проводимость, поэтому имеет применение в том случае, когда исключена возможность стекания токов рельсовой сети в сооружение. Поляризованный дренаж применяется в тех случаях, когда потенциал сооружения  $\varphi_c$  по отношению к потенциалам рельсов  $\varphi_r$  и земли  $\varphi_z$  положительный или знакопеременный, то есть направление блуждающего тока меняется. Поляризованный дренаж обладает односторонней проводимостью, которая достигается применением релейно-контактной аппаратуры, полупроводниковых диодов или их комбинаций. Усиленный дренаж – это комбинация вентильной электродренажной установки и станции катодной защиты. Усиленный электродренаж используют при положительном или знакопеременном по отношению к земле потенциале сооружения, что обусловлено действием нескольких источников блуждающих токов. Назначение усиленного электродренажа – создание защитного отрицательного потенциала на сооружении в тот момент, когда участок рельсового пути приобретает потенциал более положительный, чем потенциал близко расположенного сооружения.



### 3.5.2. Протекторная защита

Это разновидность катодной защиты, требующая внешнего источника тока. Протекторную защиту осуществляют катодной поляризацией сооружения путем присоединения к нему через изолированный проводник анодного протектора, имеющего более отрицательный потенциал по отношению к окружающему грунту, чем защищаемое сооружение.

На рис. 3.4 представлена установка протекторной защиты.

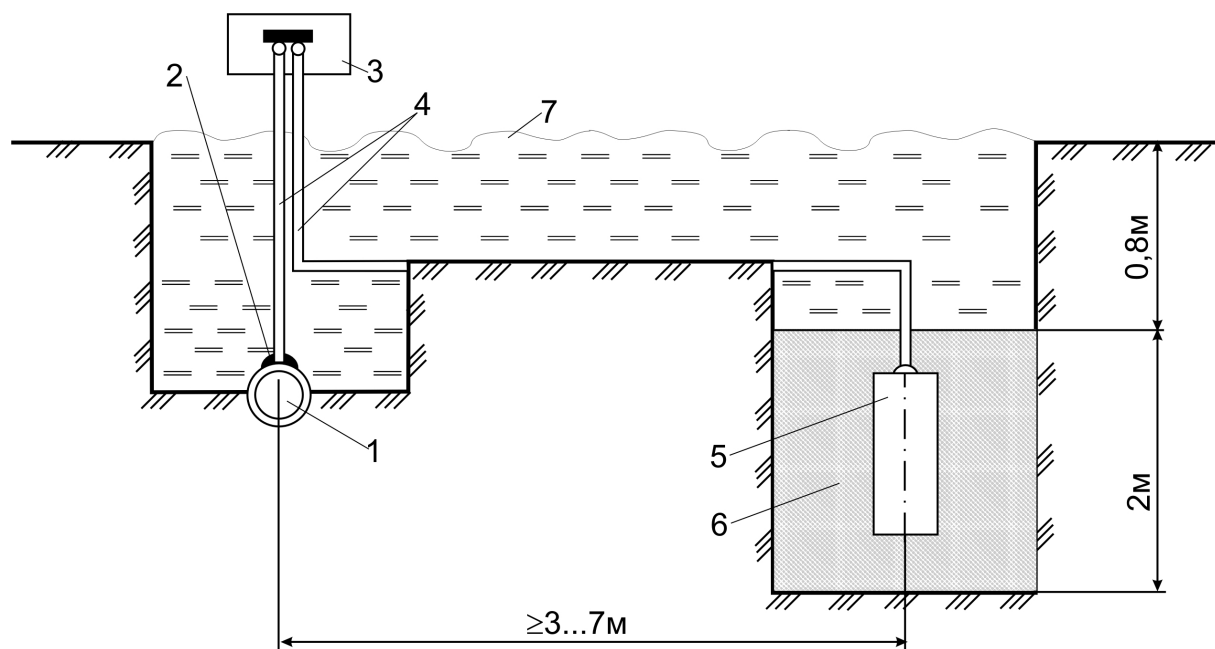


Рис. 3.4. Схема одиночной установки:

- 1 – защищаемое сооружение; 2 – контакт с сооружением; 3 – контрольно-измерительная колонка; 4 – изолированный провод; 5 – протектор; 6 – заполнитель-активатор; 7 – насыпной грунт

Поляризованный ток необходимый для защиты, создается крупным электрохимическим элементом, в котором катодом является металл защищаемого сооружения, а анодом – более электроотрицательный металл. Энергоотдача такого элемента незначительна, поэтому создают не один элемент, а несколько. Протекторы изготавливают из сплавов на основе магния, цинка или алюминия, то есть металлов, имеющих более электроотрицательный потенциал, чем железо. Лучший эффект в почвенных условиях имеют магниевые сплавы. Для защиты подземных сооружений используют протекторы: ПМ5У, ПМ10У, ПМ20У; протекторы с анодами: ПМ5, ПМ10, ПМ20.

Аноды изготавливают из магниевых сплавов марки МПУ и МПУ-вч (магниевый протекторный универсальный и магниевый протекторный высокой чистоты). Внутри анода помещается контактный стальной сердечник для подключения к протектору.

Используются протекторы с активатором. Активатор – это смесь солей, в которую помещен анод с целью повышения эффективности протекторной установки. В присутствии активатора снижается собственная коррозия, уменьшается анодная поляризация, снижается сопротивление растеканию тока с протектора, устраняются причины образования плотных слоев продуктов коррозии на поверхности протектора. Активатор обеспечивает стабильный во времени ток в цепи «протектор – сооружение» и увеличивает срок службы протектора. Наибольшее применение нашел активатор, состоящий из следующих компонентов: сульфат натрия гранулированный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 25%; сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$  – 25%; глина бентонитовая – 50%.

Стационарные потенциалы протекторов с анодами из сплава МПУ и МПУ-вч относительно медносульфатного электрода сравнения соответственно равны –1,6 В и –1,62 В. Теоретическая токоотдача для указанных протекторов составляет 2332 А·ч/кг. Для защиты подземных сооружений могут быть применены магниевые аноды марок: П1-69, П2-69, ПЗ-69 и П4-69, используемые для защиты морских нефтепроводов от коррозии. Протекторы этой серии выпускают без активатора, для защиты подземных сооружений их следует применять с активатором, количество которого зависит от размеров протектора и диаметра скважины. Условия применения протекторной защиты во многом зависят от внешних факторов, а именно: степени оголения металла защищаемого сооружения, наличия блуждающих токов и параметров, определяющих свойства грунта. Протекторная защита – это эффективный метод защиты подземных сооружений, проложенных в грунтах с удельным сопротивлением не более 50 Ом·м, при условии, что блуждающие токи невелики или отсутствуют, а также если они вызывают анодные или знакопеременные смещения потенциалов подземных металлоконструкций, средние значения которых не превышают 0,1В.

Плотность необходимого защитного тока для подземных сооружений не должна превышать 10 мА/м<sup>2</sup>. Наилучший эффект протекторной защиты достигается, когда подземное сооружение электрически не связано с другими заземленными конструкциями и имеет хорошее защитное покрытие. Протяженность зоны для протекторной защиты может быть до 70 м. Протекторы с активатором размещают в скважинах или шурфах в грунтах с удельным электрическим сопротивлением не более 50 Ом·м. Если протекторный анод без активатора, то его устанавливают в грунтах с удельным сопротивлением не более 10 Ом·м.

Протекторы желательно устанавливать глубже как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях. При глубине укладки более 1,5 м разница между сопротивлениями растеканию тока горизонтально и вертикально размещенных протекторов составляет 1...2%. Формы и размеры протектора оказывают определенное влияние на сопротивление растеканию. Наименьшее сопротивление растеканию при неизменной массе имеют протекторы с удлиненной формой. Для более эффективного использования протекторных анодов

необходимо высоту столба активатора увеличивать и выполнять соотношение  $l_{ак}/l_{ан} > 3$  (где  $l_{ак}$  – высота столба активатора;  $l_{ан}$  – длина анода). Как правило, протекторы устанавливают в стороне от защищаемого сооружения. Допускается при принятии вынужденных решений устанавливать протекторы под трубопроводами. Расстояние от протектора до защищаемого сооружения принимается равным от 5 до 10 м, так как при более близком расстоянии протекторов может произойти повреждение защитного покрытия солями растворяющегося протектора.

В табл. 3.8 приведена классификация протекторов.

Т а б л и ц а 3 . 8

Классификация протекторов в зависимости от коррозионной активности грунта

Удельное сопротивление грунта, Ом·м	Коррозионная активность грунта	Методы электрохимической защиты
1000...250	Низкая	Катодная поляризация только на магистральных трубопроводах и отводах от них. Катодная защита
250...100		
100...50	Средняя	То же
50...20		Катодная защита. Магниевого протекторы массой 5 кг
20...10	Повышенная	Катодная защита. Магниевого протекторы массой 10 кг
10...5	Высокая	Катодная защита. Магниевого и цинковые протекторы массой 10...20 кг (при $pH \leq 4$ такие протекторы не применяют)
До 5	Весьма высокая	Катодная защита. Магниевого и цинковые протекторы массой 20 кг (при $pH \leq 4$ такие протекторы не применяются)

Протекторные установки применяют для электрохимической защиты следующих подземных металлических сооружений:

а) резервуаров и газопроводов сжиженных газов, не имеющих контактов со смежными протяженными металлическими конструкциями;

- б) внутриквартальных газопроводов природного газа или вводов газопроводов к потребителям, которые не обеспечены защитными потенциалами;
- в) отдельных участков водопроводов, изготовленных из стальных труб;
- г) участков стальных трубопроводов, электрически отсеченных от общей сети изолирующими границами и изолирующими вставками.

### 3.5.3. Катодная защита внешним током

Катодная поляризация возникает с помощью наложенного электрического тока от внешнего источника, обычно выпрямителя, который преобразует переменный ток промышленной частоты в постоянный. Отрицательный полюс источника подключают к защищаемому сооружению, которое выполняет функции катода. Анодом является специальное анодное заземление, подключаемое к положительному полюсу источника. Постоянный ток проходит от анодного заземления к защищаемому сооружению, создает в земле электрическое поле, которое обуславливает уменьшение потенциала сооружения, что и приводит к прекращению в нем анодных коррозионных процессов. В простейшем случае получается трехэлектродная система. Коррозионная диаграмма при полной поляризации такой системы представлена на рис. 3.5. Так как почвенный электролит обладает высокой электропроводностью, то омическим сопротивлением можно пренебречь. Для прекращения работы такого элемента « $\varphi_{ок} - \varphi_{оа}$ » необходимо, чтобы катод был поляризован до точки «б», соответствующей первоначальному уровню потенциала анода  $\varphi_{оа}$ , то есть  $\varphi_{оа} = \varphi_{ок}$ .

Это достигается подключением к двухэлектродной системе « $\varphi_{ок} - \varphi_{оа}$ » дополнительного электрода  $\varphi_{ок, доп}$ , поляризация которого изображается прямой 1. При этом общий потенциал полученной трехэлектродной системы становится равным первоначальному потенциалу анодного участка (при разомкнутой цепи коррозионной пары). Защита с помощью катодной станции по принципу действия одинакова с протекторной защитой, но более эффективная и применяется для ликвидации анодных зон протяженных сооружений. Катодную защиту внешним током применяют для предохранения подземных сооружений от почвенной коррозии, а от коррозии блуждающими токами в тех случаях, когда применение устройства электрического дренажа невыгодно по экономическим соображениям. Для защиты сооружения значительной протяженности используют несколько установок. На заводах и предприятиях осуществляют совместную электрозащиту подземных металлических сооружений от почвенной коррозии и коррозии блуждающими токами при помощи установок катодной защиты.

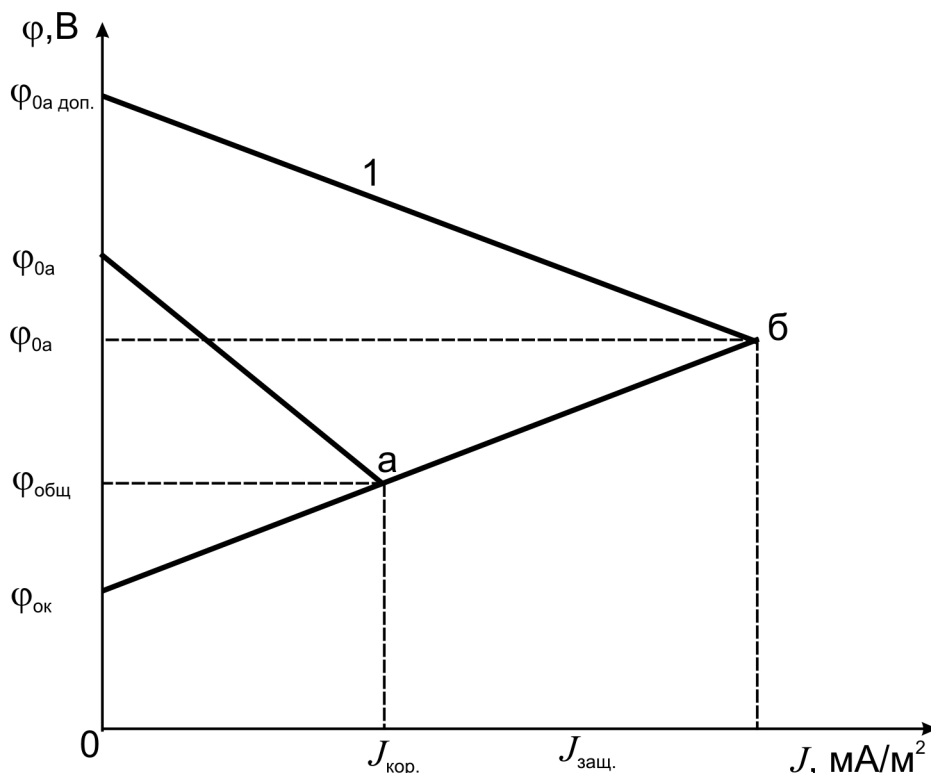


Рис. 3.5. Коррозионная диаграмма для случая полной поляризации

Катодные станции или преобразователи имеют плавную или ступенчатую регулировку выпрямляемого напряжения. Катодные станции работают от промышленной сети переменного тока напряжением 220, 127 и 110 В. Автоматические катодные станции снабжены специальными блоками, обеспечивающими автоматическое регулирование электрических параметров защиты: тока или напряжения, мощности. К автоматическим катодным станциям относят и преобразователи типа ПАСК. Система автоматического регулирования поддерживает постоянным заданный защитный потенциал при изменении защитного потенциала подземного металлического сооружения.

#### 3.5.4. Анодные заземления

Анодные заземления выполняются с использованием малорастворимых материалов, таких как железокремниевые сплавы С-15 ЗЖК, АКО, графитопласт АТП-1, искусственный графит МГ, пропитанный резолевой фенолформальдегидной смолой, углеграфит. На практике получили распространение заземлители из черных металлов: старые балки, стальные и чугунные трубы, изношенные рельсы, уголки или прутки. Анодные заземления подразделяются на протяженные и сосредоточенные.

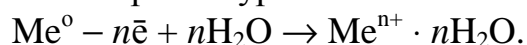
Чаще применяют сосредоточенные комбинированные анодные заземления, выполненные из вертикальных электродов, горизонтально соединенных полосой. В случае, когда удельное сопротивление нижних слоев земли значительно меньше, чем верхних, возможно эффективное применение глубинных анодных заземлений на глубине 15...50 м и более. Такие заземлители отводят анодные и блуждающие токи в глубокие пласты земли и тем самым обеспечивают уменьшение влияния токов катодной защиты на соседние подземные сооружения. Основным качественным показателем заземлителей – это стабильность сопротивления растеканию. Анодные заземления рекомендуется размещать на участках с минимальным удельным сопротивлением грунта: в поймах рек, на заболоченных участках с высоким уровнем грунтовых вод; на территории парков и садов, скверов, огородов, на газонах и бульварах, на площадях, спортплощадках и стадионах.

### 3.6. Электрохимическая коррозия в водных средах

Коррозия в водных средах имеет свои специфические особенности. Согласно нормативным документам такую коррозию подразделяют:

- а) на коррозию при полном погружении (в отдельных случаях при эксплуатации конструкции в воде ее называют подводной);
- б) на коррозию при неполном погружении;
- в) на коррозию по ватерлинии;
- г) на коррозию при переменном погружении.

Электрохимическая коррозия, протекающая в водных средах, сопровождается возникновением двух сопряженных зон разрушения: анодной, в которой наблюдается переход металла в раствор в виде гидратированных ионов (при этом в металле остается эквивалентное количество электронов), и катодной зоны, на поверхности которой происходит ассимиляция избыточных электронов деполяризаторами (атомы, молекулы, ионы). Деполяризаторы на катодных участках восстанавливаются. Наличие электронной проводимости у металла и ионной проводимости у раствора позволяет анодным и катодным процессам протекать на различных участках поверхности металла. Если в системе «металл – водный раствор» не протекают других электродных процессов, то анодный процесс можно выразить уравнением



Продолжительность протекания анодного процесса невысока, так как накопление электронов в металле и катионов в растворе будет создавать сильное смещение потенциала в отрицательную область значений. На рис. 3.6 представлена схема процесса окисления металла в водной среде.

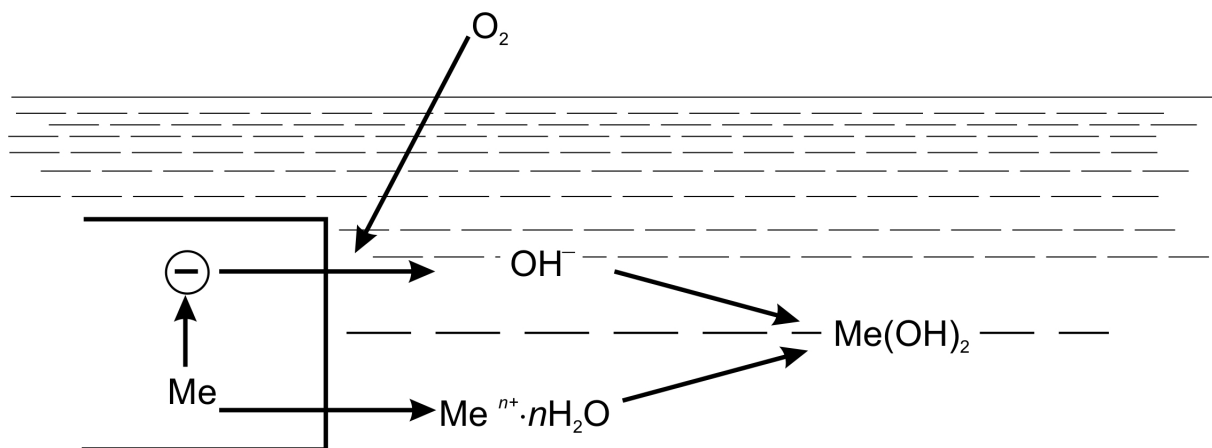


Рис. 3.6. Схема электрохимического окисления металла в водной среде

Однако при поглощении образовавшихся электронов деполяризатором на катодных участках поверхности металла анодный процесс будет продолжаться неограниченно долго. В нейтральных водных средах коррозия протекает с кислородной деполяризацией по схеме:



Катодный процесс кислородной деполяризации делится на две основные стадии: диффузия кислорода катодным участком поверхности металла (концентрационная поляризация кислорода) и присоединение электронов молекулами кислорода, то есть собственно катодная реакция деполяризации.

Катодный процесс может тормозиться инертностью электродной реакции ассимиляции электронов, но в большей степени он лимитируется замедленным характером диффузии молекул кислорода к катодным участкам. При интенсивном подводе кислорода в условиях сильного перемешивания доминирующей становится реакция ассимиляции, а при полном погружении металла в спокойную или немного перемешиваемую воду лимитирующей становится диффузия кислорода.

В зависимости от характера распределения химической и физической неоднородности металла анодные участки могут располагаться равномерно на поверхности в виде нитей, точек, язв и по границам зерен. При полном погружении металлической конструкции в водную среду процесс коррозии зависит от солевого состава среды, концентрации солей, жесткости воды, величины pH, температуры, содержания кислорода и скорости движения воды. Солевой состав морской воды следующий, мас. %: NaCl – 77,8; MgCl<sub>2</sub> – 10,9; MgSO<sub>4</sub> – 4,7; CaSO<sub>4</sub> – 3,9; K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 2,5; CaCO<sub>3</sub> – 0,3.

Ионный состав морской воды приводится в табл. 3.9.

Т а б л и ц а 3 . 9

## Ионный состав морской воды

Ионный состав, % от общего солевого состава				
Анионы				
Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>
55,04	7,68	0,41	0,19	0,004
Катионы				
Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>
30,61	3,69	1,16	1,10	0,04

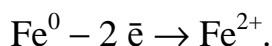
Хлориды и сульфаты, содержащиеся в воде, ускоряют коррозию, так как ионы хлора активируют анодный процесс. Однако при увеличении концентрации ионов хлора в воде уменьшается растворимость кислорода и скорость коррозии. Растворенный гидрокарбонат кальция Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> реагирует с подщелочной средой у катодных участков с образованием труднорастворимого карбоната кальция по реакции:



Карбонат кальция CaCO<sub>3</sub> выделяется на катодных участках плотным слоем и защищает металл.

На рис. 3.7 представлена диаграмма Пурбе, позволяющая определить влияние величины pH на коррозионную устойчивость стали.

Процессы выделения H<sub>2</sub> и образования гидроксид-ионов OH<sup>-</sup> или восстановления O<sub>2</sub> зависят от pH. На диаграмме это линии «в» и «г». Линии «а» соответствует реакция:



В области, лежащей ниже линии «а», железо находится в термодинамически устойчивом состоянии и не подвергается коррозии. В области между линиями «а» и «б» железо корродирует. Правее линии «б» находится область, где образуются оксиды железа. Это область пассивности. В этой области железо неустойчиво, но вследствие образования пленки из оксидов железа коррозия железа тормозится. При pH меньших, чем необходимо для полной пассивации железа, существует опасность образования питтинга. Зависимость скорости коррозии от температуры имеет сложный характер. Если лимитирующей стадией является диффузия кислорода, то при повышении температуры одновременно начинают действовать несколько факторов, по-разному влияющих на скорость коррозии: уменьшается растворимость кислорода, но увеличиваются скорость диффузии кислорода и конвекция. На скорость коррозии большое влияние оказывает движение коррозионной среды. Эта зависимость носит сложный характер. Вначале скорость коррозии увеличивается, а затем по мере увеличения поступления кислорода наступает некоторая пассивация. При дальнейшем



увеличении скорости потока среды скорость коррозии снова возрастает. В морской воде, содержащей большое количество хлоридов, с увеличением скорости обтекания металлического сооружения интенсифицируется коррозия.

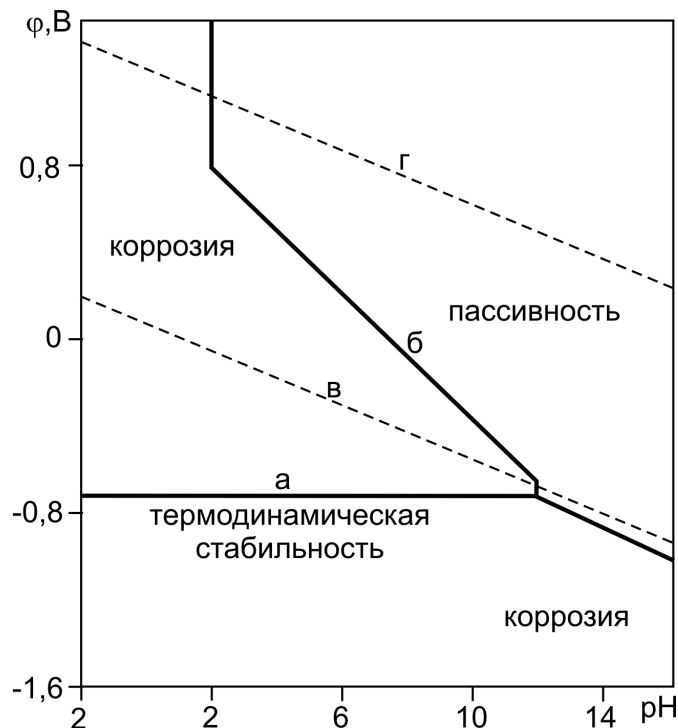


Рис. 3.7. Диаграмма Пурбе для систем «Fe – H<sub>2</sub>O» при температуре 298 К

Влияние кислорода на скорость коррозии наиболее заметно проявляется при неравномерном его поступлении к корродирующему металлу. Хорошо аэрируемая поверхность становится катодом, а плохо снабжаемая – анодом. Наиболее интенсивно коррозия протекает несколько выше уровня ватерлинии в зоне капиллярного поднятия и зоне орошения поверхности при набегании волны. В этих местах скорость коррозии в 3...5 раз больше, чем в зоне полного погружения. При полном погружении скорость коррозии стали составляет 0,18 г/(м<sup>2</sup>·ч), в зоне обрызгивания средняя годовая скорость равна – 0,5 г/(м<sup>2</sup>·ч), а в зоне недосягаемости для брызг и волн – только 0,01...0,05 г/(м<sup>2</sup>·ч). Ниже ватерлинии скорость коррозии уменьшается. Механизм коррозии в зоне ватерлинии объясняется с позиций теории щелевой коррозии. Мениск агрессивной среды на границе раздела «металл – электролит – воздух» у ватерлинии следует рассматривать как узкую щель, в которую непрерывный доступ электролита затруднен. Особенно чувствительны к щелевой коррозии металлы, корродирующие с анодным контролем. Если скорость коррозии определяет кинетика катодного процесса, то скорость коррозии в щелях будет ниже, чем на свобод-

но омываемой поверхности. Такие сплавы, как X13, X17, АМц, АМг, которые корродируют с анодным контролем, в щелях разрушаются сильнее, чем на свободно омываемой поверхности. Усиленная щелевая коррозия возникает также в застойных зонах конструкции. Скорость коррозии зависит и от состава стали.

Низколегированные и конструкционные стали мало отличаются по коррозионной устойчивости между собой. Для обычной углеродистой стали скорость коррозии составляет 0,09 мм/год, для стали с содержанием 0,6% Cu – 0,08 мм/год, а с содержанием 3,8% Ni – 0,07 мм/год. Примесь Cr, начиная с 3%, уменьшает коррозионные массовые потери, хотя и незначительно, но уже при содержании Cr 5% развивается точечная коррозия стали. Стойкость коррозионно-стойких сталей обеспечивает их пассивность. Однако в морской воде, содержащей ионы Cl<sup>-</sup>, которые разрушают оксидную пассивную пленку, коррозионно-стойкие стали склонны к местной коррозии, особенно при слабой аэрации. Максимальная скорость точечной коррозии стали марки 10X18H9T (сталь со структурой аустенита) в морской воде составляет 1,85 мм/год. При скорости движения морской воды 1,2...1,5 м/с скорость местной коррозии снижается до 0,09...0,1 мм/год.

В табл. 3.10 представлена коррозионная скорость металлов в морской воде.

Т а б л и ц а   3 . 1 0

Коррозионная стойкость металлов в морской воде

Наименование и состав сплава	Скорость коррозии, мм/год				Стойкость к коррозионной эрозии
	Полное погружение		Зона волны (половина высоты прилива)		
	Средняя	Максимальная	Средняя	Максимальная	
1	2	3	4	5	6
Низкоуглеродистая сталь (без окалины)	0,12	0,40	0,30	0,50	низкая
То же, с окалиной	0,09	0,90	0,20	1,00	низкая
Чугун серый	0,15	—	0,40	—	низкая
Медь (холоднокатаная)	0,04	0,08	0,02	0,18	плохая
Томпак (10% Zn)	0,04	0,05	0,03	—	плохая

Продолжение табл. 3.10

1	2	3	4	5	6
Латунь (30% Zn)	0,05	–	–	–	удовлетворительная
Латунь (22% Zn), 2% Al, 0,02% As	0,02	0,18	–	–	хорошая
Латунь (60...40% Zn)	0,06	обесцинкование	0,02	обесцинкование	хорошая
Бронза (5% Sn, 0,1% P)	0,03	0,10	–	–	хорошая
Алюминиевая бронза (7% Al, 2% S)	0,03	0,08	0,01	0,05	хорошая
Никель	0,02	0,10	0,04	–	хорошая
Хромистая сталь X13	–	0,28	–	–	удовлетворительная
Хромоникелевая сталь 10X18H9T или X25H20	–	0,02	–	–	хорошая
Цинк (99,5% Zn)	0,03	0,03	–	–	хорошая
Титан	0	0	0	0	хорошая

### 3.7. Методы защиты от коррозии в водной среде

Методы защиты от коррозии делятся на следующие группы: а) нанесение лакокрасочных композиционных и многослойных покрытий; б) электрохимическая защита; в) обработка коррозионной среды ингибиторами коррозии; г) выбор металла, метода его обработки и рациональной конструкции.

Лакокрасочные покрытия образуются на поверхности металла, дерева, штукатурки, стекла в результате нанесения на них жидких лакокрасочных материалов и последующего их отверждения или высыхания. Основой лакокрасочных материалов является пленкообразующие вещества – олифы и лаки. Если олифа или лак берутся в смеси с пигментами и наполнителями, то образующееся противокоррозионное покрытие будет композиционным. Влияние наполнителей на диффузионные свойства лакокрасочных покрытий заключается в создании барьеров и препятствия, удлиняющих путь диффундирующим молекулам агрессивной среды.

Коэффициент снижения проницаемости  $\gamma$  при введении наполнителя с частицами кубической формы выражается уравнением

$$\gamma = 1 + 1,03v_f,$$

где  $v_f = V_f / (V_f + V_m)^{-1}$ ;  $v_f$  – объемная концентрация наполнителя (пигмента);  $V_f$  – объем пигмента или наполнителя;  $V_m$  – объем пленкообразователя.

Малопроницаемые для воды и кислорода пленки композиционных покрытий удовлетворяют следующим требованиям:

- а) создавать надежный защитный барьер;
- б) эффективно тормозить протекание коррозионного процесса;
- в) обеспечивать длительный срок службы защищаемой металлоконструкции.

Первое требование легко выполняется нанесением покрытия в несколько слоев, а частицы наполнителя (пигмента) обеспечивают закупоривание возникающих в пленке пор. Для эффективного торможения коррозионного процесса в краску добавляют цинковую пыль или алюминиевую пудру, которые выполняют функции протектора. В качестве связующих используют синтетические смолы, обладающие высоким ионным сопротивлением и требующие небольшого количества растворителей: фенолоформальдегидные, акриловые, алкидные, хлорвиниловые и другие смолы. Однако лакокрасочные пленки не способны полностью препятствовать протеканию катодного процесса, возникающего при эксплуатации окрашенной металлической конструкции. В табл. 3.11 и 3.12 представлены данные по скорости диффузии воды и кислорода через пленки краски.

Т а б л и ц а 3 . 1 1

Скорость диффузии молекул воды  
через пленку толщиной 0,1 мм

Пленкообразующий компонент	Пигмент	Скорость диффузии воды, г/(см <sup>2</sup> ·год)
Глифталевый лак	–	0,828
То же	Чешуйчатый алюминий	0,200
Фенолоформальдегидный лак	–	0,718
То же	Чешуйчатый алюминий	0,191
Эпоксикаменноугольная смола	–	0,391
Льняное масло	Литопон	1,125
Хлоркаучук	15% оксида железа (III)	1,272
Эпоксиполиамид		1,810

Т а б л и ц а   3 . 1 2

Скорость диффузии молекул кислорода через пленку  
краски толщиной 0,1 мм

Пленкообразующий компонент	Пигмент	Скорость диффузии кислорода, г/(см <sup>2</sup> ·год)
Битум	—	0,053
Эпоксикаменноугольная смола	—	0,002
Полистирол	—	0,013
Поливинилбутираль	—	0,027
Эпоксиполиамид	15% оксида железа (III)	0,002
Хлоркаучук		0,006

Из композиционных лакокрасочных покрытий наиболее перспективными являются цинконаполненные покрытия. Необходимый электрический контакт между частицами цинка обеспечивается высоким содержанием металлического цинка в композиции, а также уменьшением объема покрытия при высыхании. Цинконаполненное покрытие пористо и поэтому общая поверхность смачиваемых цинковых частиц больше, чем смачиваемая поверхность подложки. Защитное действие цинконаполненного покрытия заключается в следующем. При погружении в воду система «подложка-покрытие» приобретает электродный потенциал цинка, что обеспечивает блокирование коррозии подложки. Этот период длится 5...10 месяцев. Затем потенциал системы становится положительнее потенциала цинка. Этот второй период продолжается в течение нескольких десятков лет. Сдвиг потенциала системы в положительную сторону объясняется явлениями катодной и анодной поляризуемости в системе «Fe – Zn». Катодная поляризуемость и превращение локальных токов коррозии подложки объясняется наличием на ней в большом количестве ингибиторов коррозии. В случае цинкосиликатного покрытия – это CaCO<sub>3</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и другие. Эти соединения накапливаются в порах покрытия в период активного электрохимического действия цинка. Анодная поляризуемость цинка объясняется образованием на поверхности его частиц гидроксидной пленки Zn(OH)<sub>2</sub>, пассивирующей цинк.

Длительная и надежная защита стали от коррозии цинкосиликатными покрытиями в естественных средах объясняется одновременным действием электрохимического и гидроизолирующего факторов. Вначале действует электрохимический фактор, а затем по мере смещения потенциала в положительную область начинают преобладать ингибиторный и изолирующий факторы. В период ингибиторного действия цинкосиликатного покрытия имеют место кратковременные сдвиги потенциала системы «Fe – Zn» в область отрицательных значений, которые возникают вследствие разного рода нарушений пассивных пленок как в условиях общей коррозии, так и в условиях коррозионно-

механических разрушений, что регулирует надежность защиты и ее длительность. Защитный эффект цинконаполненных покрытий зависит от содержания коррозионной среды. Если в коррозионной среде отсутствуют ингибиторы, то цинкосиликатные покрытия не обладают значительным защитным эффектом. Введением в цинкосиликатные покрытия ингибиторов можно повысить защитные свойства этих покрытий. Вместо цинкового порошка можно использовать алюминиевые и марганцевые порошки.

### **3.7.1. Многослойные разнородные покрытия**

Лакокрасочные покрытия редко бывают однослойными, так как при однократном нанесении не может быть получено ровное беспористое покрытие. С увеличением числа слоев увеличивается сплошность покрытия. Многослойные покрытия обычно имеют высокие показатели по только одному или нескольким техническим свойствам.

В современной технике широко применяется «принцип многослойных разнородных покрытий». Принцип основан на таком подборе различных материалов для отдельных слоев покрытия, который обеспечивает возможность максимально использовать наиболее важные для данного слоя технические свойства. Например, перхлорвиниловые покрытия отличаются значительной прочностью на разрыв, пластичностью и химической стойкостью, но обладают крайне низкой адгезией. Покрытия же из глифталево-масляного лака обладают высоким показателем адгезионной прочности, но имеют низкие показатели прочности на разрыв и химической стойкости. Многослойное покрытие, состоящее из масляно-глифталевой грунтовки и перхлорвинилового лака, отличается хорошей адгезией и химической стойкостью. Многослойные комбинированные покрытия долговечнее благодаря последовательному включению в работу первоначально органических слоев, а по мере их износа – протектирующих.

### **3.7.2. Защита ингибиторами коррозии**

Этот вид защиты применяется преимущественно при условии ограниченного объема коррозионной среды. По характеру действия обработка коррозионной среды может производиться двумя методами: а) удаление из состава среды стимуляторов коррозии, например,  $O_2$  и  $CO_2$ ; б) введение в коррозионную среду замедлителей коррозии. В большинстве случаев коррозионную среду обрабатывают вторым методом.

Ингибиторы коррозии в водных средах классифицируют на анодные, катодные и смешанные. Первые замедляют анодную реакцию, вторые – катодную, а третьи – обе реакции одновременно. Условно ингибиторы подразделяют на неорганические и органические, а в зависимости от способа действия – на пленкообразующие и адсорбирующие. Эффективность действия ингибито-

ров зависит от pH среды, поэтому их дополнительно разделяют на кислотные, щелочные и для нейтральных сред.

Катодные ингибиторы снижают скорость растворения металла за счет повышения перенапряжения катодного процесса. Катодными реакциями, как известно, являются реакции выделения водорода, восстановления кислорода и других деполяризаторов. Торможение ингибитором катодных реакций может происходить в результате уменьшения концентрации деполяризатора из-за взаимодействия с ним, вследствие затруднения доступа деполяризатора к поверхности металла или за счет использования продуктов катодной реакции для ее замедления. Последний случай реализуется при использовании в качестве ингибиторов неорганических соединений, содержащих катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$ . Эти ингибиторы образуют на катоде нерастворимые осадки (гидроксиды и карбонаты), которые экранируют катодную поверхность металла от коррозионной среды, что тормозит катодный процесс и снижает коррозионный ток. Например, для защиты стальных трубопроводов в качестве ингибитора используется гидрокарбонат кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . На катоде протекает реакция:



Вследствие этой реакции происходит подщелачивание воды у поверхности металла и протекает другая реакция:



Образовавшийся труднорастворимый карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  изолирует поверхность металла от коррозионной водной среды. По отношению к железу в водной среде ингибиторами являются  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и другие. Ингибиторы, повышающие перенапряжение катодного процесса  $\text{AsCl}_3$  и  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ , эффективны только при коррозии с водородной деполяризацией в кислых средах. В кислых средах катодными ингибиторами в большинстве своем являются органические вещества – декстрин, уротропин и азотсодержащие соединения. В отличие от анодных, катодные ингибиторы не являются опасными, так как при малых концентрациях не вызывают усиления коррозии.

Анодные ингибиторы замедляют коррозионный процесс вследствие снижения скорости анодной реакции ионизации металла. Возможны два варианта торможения анодного процесса: за счет смещения ингибитором потенциала металла в положительную сторону с переводом металла в устойчивое пассивное состояние или образование на его анодных участках кроющих защитных пленок. Эти фазовые и адсорбционные пленки уменьшают эффективную анодную поверхность, что приводит к торможению анодной реакции и уменьшению коррозионного тока. К анодным ингибиторам относятся щелочные растворы  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , триэтаноламин и другие. Гидроксид натрия, сода и фосфаты обладают буферным действием, поэтому применяются для защиты стали в водных средах при концентрации ингибитора 10 моль/м<sup>3</sup>. Они проявляют защитное действие только в присутствии кислорода, без которого образование защитных фазовых и адсорбционных пленок невозможно. В слу-

чае применения фосфатов образующаяся пленка состоит из гидроксида железа, уплотненная фосфатом железа. Силикаты и полифосфаты являются смешанными ингибиторами. Силикаты представляют собой соединения переменного состава  $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ , образуют в водной среде коллоидные системы. Растворы высокомолекулярных силикатов натрия содержат следующие частицы:

- ионы:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HSiO}_3^-$ ,  $n\text{SiO}_5^{2-}$ ;
- молекулы:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{NaOH}$ ;
- комплексные соединения:  $(\text{SiO}_3)_x$ ,  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_x$ ,  $(\text{SiO}_2)_x$ ,  $[m\text{SiO}_2 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ ,  $(\text{SiO}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$  и другие.

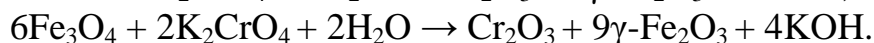
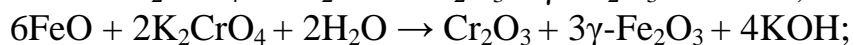
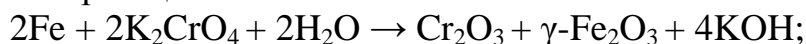
Силикаты эффективно замедляют коррозию только в водных средах с концентрацией солей 100...500 мг/л. Силикаты малых концентраций увеличивают скорость коррозии. Полифосфаты эффективно защищают металлоконструкции от коррозии в морской воде при концентрации 400 мг/дм<sup>3</sup>.

Для защиты теплообменной аппаратуры от коррозии и накипи наибольшее применение находят гексаметафосфат натрия  $(\text{Na}_3\text{PO}_4)_6$ , триполифосфат натрия  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ , трифосфат натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и дифосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Использование полифосфатов повышает срок службы стальных и оцинкованных труб в системе водоснабжения примерно в 3 раза.

Ингибиторы окисляющего действия, введенные в коррозионную среду, тормозят анодную реакцию растворения металла благодаря образованию на его поверхности оксидов. Однако если в воде присутствуют ионы  $\text{Cl}^-$ , то ингибиторы окисляющего действия могут стимулировать точечную коррозию. Окислительные замедлители опасны, если коррозия имеет катодный контроль, так как в этом случае ингибитор действует как катодный деполяризатор.

К окислительным анодным замедлителям коррозии относятся хроматы, дихроматы, нитрит натрия и другие. При отсутствии в воде значительных количеств ионов  $\text{Cl}^-$  в нейтральной среде наличие 0,1% или даже 0,01%  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  сильно снижает коррозию железа, алюминия и их сплавов. Чем больше содержание в коррозионной среде хлоридов, тем больше должна быть концентрация хроматов, дихроматов калия или натрия. Ингибирующее действие хроматов объясняется тем, что хромат-ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  и дихромат-ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  адсорбируются на анодных участках поверхности металла и тормозят реакцию растворения металла, окисляя его до труднорастворимых оксидов, которые образуют на его поверхности непроницаемую защитную пленку.

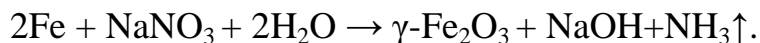
В нейтральной водной среде в отсутствие кислорода на поверхности стали протекают реакции:



Пассивность стали вызвана образованием пленки оксидов толщиной около 1 мкм, которая состоит из 25%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 75%  $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ .



Защитное действие нитритов состоит в образовании защитной оксидной пленки:



В аэрированных водных растворах концентрация нитритов должна составлять  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. При отсутствии аэрации и при повышении температуры концентрацию нитритов необходимо увеличивать. Если в коррозионной среде присутствуют другие анионы, то концентрацию нитритов также необходимо увеличивать; агрессивность последних уменьшается в ряду:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ .

Несмотря на хорошие защитные свойства, использование неорганических ингибиторов сопряжено с некоторыми трудностями: высокой токсичностью хроматов и дихроматов, низкой стабильностью силикатов и фосфатов в воде и ограниченным кругом защищаемых металлов и сплавов. Поэтому в настоящее время в большом объеме используются для защиты от коррозии, особенно в нейтральной водной среде, органические ингибиторы: органических кислот – ароматических, жирных, олефиновых, оксикарбоновых; азот- и серосодержащие соединения: алифатические амины, алкилоламыды, имидазолины, азолы, аминоспирты, тиолы, тиамины, тиазолы. Из солей ароматических карбоновых кислот наиболее изучен и используется бензоат натрия  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ , который хорошо защищает сталь и чугун в нейтральных водных растворах при наличии кислорода или воздушно-оксидной пленки на поверхности.

В воде с высоким содержанием хлоридов и сульфатов его защитные свойства уменьшаются. Совместно с  $\text{NaNO}_3$  бензоат натрия эффективно тормозит коррозию стали, чугуна, меди в охлаждающих системах двигателей внутреннего сгорания, где в качестве рабочей жидкости используются растворы этиленгликоля.

Из солей карбоновых кислот жирного ряда хорошо подавляют коррозию стали натриевые соли алифатических кислот. С ростом длины углеводородной цепи защитное действие анионов карбоновых кислот возрастает, однако в присутствии хлоридов и сульфатов эффективность их защитного действия снижается. Анионы каприловой  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$  и пеларгоновой  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$  кислот полностью защищают сталь в дистиллированной воде при незначительных концентрациях 0,0001...0,0005 моль/л.

Натриевая соль адипиновой кислоты  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$  тормозит коррозию стали в 2-3%-ном растворе  $\text{NaCl}$ . Хорошими защитными свойствами обладают также натриевые соли винной и глюконовой кислот. Способность глюконатов тормозить коррозию при высоких температурах позволяет использовать их для защиты металлов, работающих в контакте с охлаждающими смесями в композиции с солями цинка, фосфатами, бензоатами. Важное преимущество глюконатов – они нетоксичны. Это позволяет использовать их в системах водоснабжения. Комплексное соединение борной кислоты с глюко-

натом кальция используется для защиты отопительных и охлаждающих систем. Защитная концентрация составляет 0,01...0,05%, а степень защиты близка к 100%.

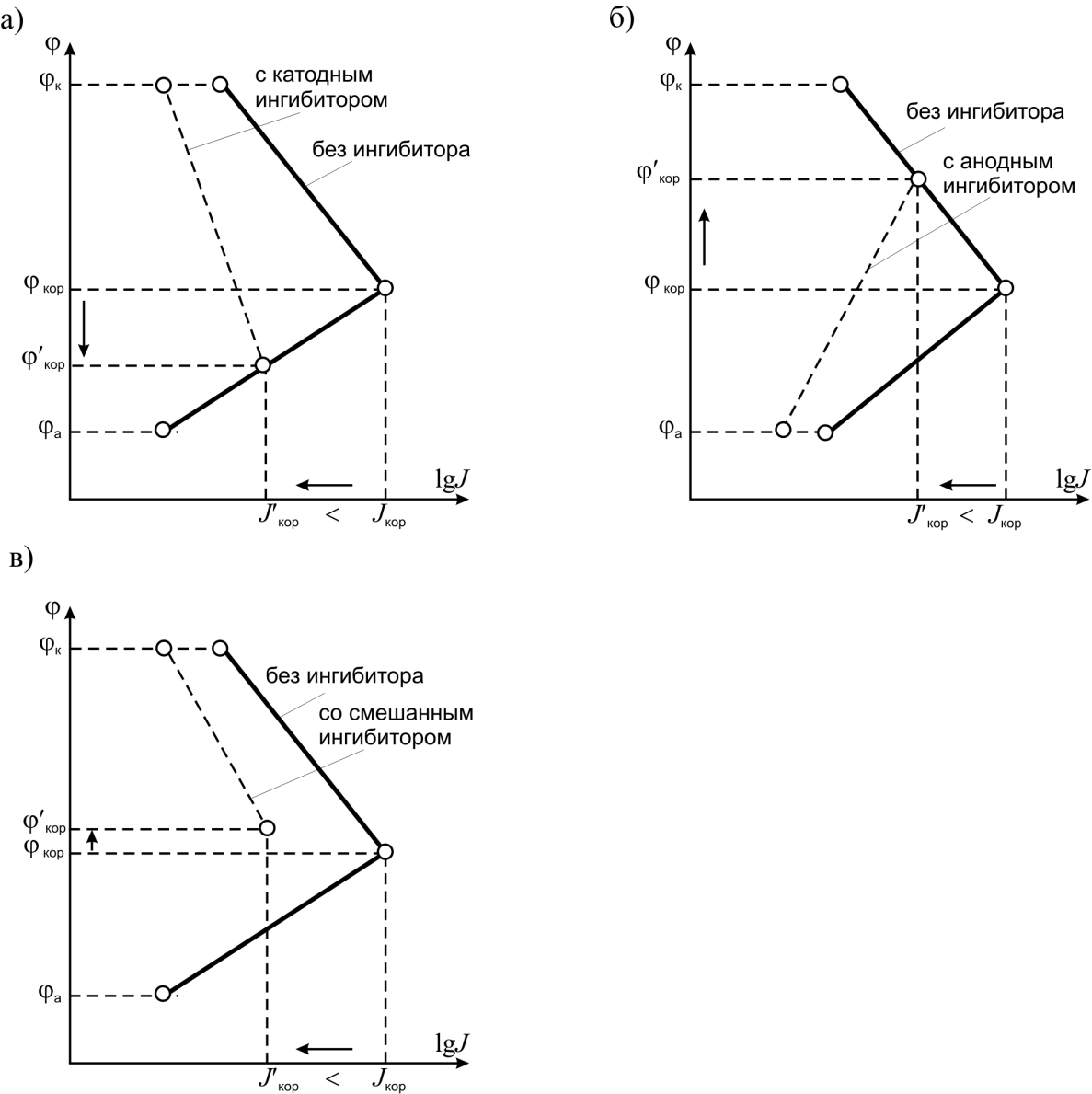


Рис. 3.8. Поляризационные диаграммы

В процессе добычи нефти или газа от них отделяют пластовую воду с высокой степенью минерализации (250...300 мг/дм<sup>3</sup>). Эта вода содержит очень агрессивные ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , а также  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ . После отделения от нефти пластовая вода обратно закачивается в нефтяные пласты. При этом наблюдается сильная коррозия оборудования и коммуникаций. Для защиты от коррозии этого оборудования используют катионоактивные поверхностноактивные вещества типа четвертичных аммониевых солей и четвертичных солей пиридиния, алкилимидазолины. Успешно применяются триалкилбензилметилам-

моний хлорид  $\{[(C_nH_{2n+1})N^+CH_2C_6H_5]Cl^-$  (где  $n=7\ldots9$ ), смеси оксиэтилалкил имидазолинов на основе кубовых остатков синтетических жирных кислот фракции  $C_{20}$  и выше (ингибиторы ИКБ-2, ИКБ-4, ИКБ-2-2, ИКБ-8, АНПО и другие). Эти ингибиторы хорошо защищают от сероводородной коррозии черные металлы в нейтральных и сильно минерализованных средах; сложные смеси полиалкилпиридинов (ингибиторы И-1А, И-1В, И-2В) хорошо защищают черные и цветные металлы от сероводородной и кислотной коррозии.

На рис. 3.8 представлены поляризационные диаграммы, отражающие влияние ингибиторов на ход поляризации в растворе электролитов.

### 3.8. Электрохимическая защита в водной среде

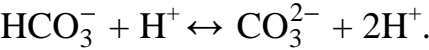
Критериями электрохимической защиты металлоконструкций в водных средах являются защитный потенциал и защитная плотность тока. Стационарный потенциал стали в природных коррозионных средах в среднем составляет 0,44 В. Наиболее часто используется контроль по значениям потенциалов. В табл. 3.13 приведены значения защитных потенциалов некоторых металлов в природных коррозионных средах.

Т а б л и ц а 3 . 1 3

Значения защитных и минимально допустимых потенциалов металлов

Металл	Потенциал относительно электрода сравнения, В	
	защитный	допустимый
Сталь	–0,53	–0,18...–1,28
Свинец	–0,28	–0,57...–0,98
Алюминий	–0,63	–0,88...–1,08
Цинк	–0,88	До –1,08
Медь и ее сплавы	–0,13	До –0,38

Плотность тока в процессе эксплуатации может меняться из-за нарушения изоляции металлической конструкции или при образовании на катодных поверхностях металлоосадка. Осадки металлов возникают в прикатодном слое вследствие подщелачивания раствора. Это приводит к смещению основного карбонатного равновесия в сторону образования карбонатов:



Вследствие переноса электротока в прикатодном слое в электролите увеличивается концентрация катионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , и на поверхности катода образуются труднорастворимые соединения  $CaCO_3$  и  $Mg(OH)_2$ , которые формируют катодные осадки. В данном случае такие соединения  $CaCO_3$  и  $Mg(OH)_2$  являются неорганическими катодными ингибиторами. Наличие на катодных участках труднорастворимых осадков затрудняет прохождение коррозионного тока и требует меньшей плотности защитного тока.

В табл. 3.14 представлена защитная плотность тока для стальных конструкций.

Т а б л и ц а   3 . 1 4

Защитная плотность тока для стальных конструкций, эксплуатируемых  
в природных коррозионных средах

Среда	Конструкция	Состояние защищаемой конструкции	Защитная плотность тока, мА/м <sup>2</sup>
Пресная вода	Трубы, резервуары, понтоны, шлюзы, плотины	Лакокрасочное покрытие или гидроизоляция	0,03...0,6
		Старое лакокрасочное покрытие	0,5...5
	Герметичные перегородки, глубокие колодцы, резервуары	Отсутствие покрытия	30...120
	Теплообменники	Отсутствие гидроизоляции	100...300
	Суда на стоянке, доки, понтоны, резервуары	Лакокрасочное покрытие	0,5...15
		Старое лакокрасочное покрытие	10...40
Морская вода	Движущиеся суда	Лакокрасочное покрытие	3...50
	Герметичные перегородки, балластные танки	Отсутствие покрытия	100...200 (вначале)
			30...120 (через некоторое время)
	Литые стальные гребные винты	Отсутствие покрытия	До 500

Появление катодных осадков позволяет применять периодическую поляризацию: в момент отсутствия защитного тока защита обеспечена катодными осадками. Электрохимическую защиту металлоконструкций в водной среде применяют в сочетании с защитными покрытиями или в сочетании с ингибиторами.

Электрохимическую защиту в сочетании с протекторами используют преимущественно тогда, когда нужен ток небольшой силы. Достоинство протекторной защиты – независимость от источника тока, простота монтажа, возможность применения локальной защиты, а недостаток – безвозвратная потеря материала протектора.

Электрохимическая защита наложением тока от внешнего источника отличается высокой эффективностью (почти до 100%), возможностью регули-

ровки поляризующего тока и поддержания определенного значения потенциала. Недостатки – высокая стоимость установки и необходимость систематического контроля, а также профилактического ремонта.

### **3.9. Рациональное конструирование**

Конструктивные особенности металлических аппаратов и сооружений могут влиять на коррозионное поведение металлов и сплавов в эксплуатационных условиях. Неэффективное конструктивное решение конструкции может привести к образованию застойных зон, механических напряжений, зазоров, создающих возможность для появления очагов коррозии и коррозионных трещин. Если в изделии или сооружении имеются заклепки, то материал заклепок должен быть электроположительнее основного металла во избежание образования макрогальванических коррозионных элементов на поверхности. По возможности следует не применять такой вид соединения металлических деталей, заменяя его сваркой. При изготовлении сварных конструкций необходимо принимать меры для снижения внутренних напряжений.

### **3.10. Коррозия арматурной стали в железобетоне**

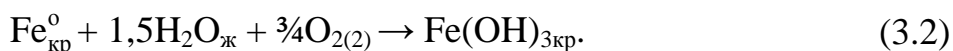
Арматура является важной составной частью любой железобетонной конструкции. В качестве арматуры применяют горячекатаную сталь гладкого и периодического профиля диаметром от 6 до 90 мм, арматурную проволоку обыкновенную и высокопрочную гладкую, а также сталь периодического профиля диаметром от 2,5 до 8 мм. Для соединительных накладок из закладных деталей используют горячекатаную полосовую, угловую и фасонную сталь марки Ст3.

Стали, используемые в качестве арматуры, с позиций химии, являются твердыми растворами углерода в железе, содержащими также примеси марганца, кремния, фосфора, серы и других элементов. В стали присутствуют фазы:  $\alpha$ -железо с небольшим содержанием углерода, фосфора и кремния в виде твердого раствора – феррит; карбид железа  $\text{Fe}_3\text{C}$  – цементит; эвтектоидная смесь феррита и цементита – перлит; твердый раствор углерода в  $\gamma$ -железе – аустенит; эвтектическая смесь цементита и аустенита – ледебурит; дисперсный раствор углерода в  $\alpha$ -железе – мартенсит; дисперсный раствор цементита в  $\alpha$ -железе – троостит; грубая дисперсия цементита в  $\alpha$ -железе – сорбит и различные неметаллические включения в виде сульфидов, нитридов, фосфидов, а также растворенные газы. Все стали имеют кристаллическую структуру, состоящую из многих отдельных кристаллов, имеющих неправильную форму. Кристаллы ориентированы по отношению друг к другу произвольно под большими углами. Это приводит к образованию поверхностей раздела между ними. Химическое различие отдельных зерен, наличие в структуре примесей и включений являются причиной неоднородности поверхности стали. Кроме то-

го, на поверхности стали могут находиться пленки, а в структуре возможно образование воздушных пузырей и микротрещин. Главными фазами в стали являются феррит, аустенит и цементит. Самой химически активной фазой является феррит. Его стационарный электрохимический потенциал такой же, как и у чистого железа, то есть  $\varphi^\circ = -0,44\text{В}$ .

Структурная неоднородность или гетерогенность стали при соприкосновении с электролитами приводит к возникновению микрогальванических коррозионных пар. Катодами являются оксидные пленки, а анодами – всегда феррит.

Термодинамическая неустойчивость железа объясняется большой отрицательной величиной изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса)  $\Delta G$  его взаимодействия с водой и кислородом воздуха с образованием соответствующих гидроксидов:



Значения  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  для данных реакций приведены в табл. 3.15.

Т а б л и ц а 3 . 1 5

Значения термодинамических параметров

Номер реакции	$\Delta H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}^\circ$ , кДж/моль
3.1	–282,06	–246,21	–120,00
3.2	–395,09	–338,41	–189,43

Данные таблицы подтверждают, что железо в присутствии воды и кислорода очень неустойчиво и переходит в  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Приведенные выше реакции невозможны только при отсутствии воды и при парциальном давлении кислорода, равном  $10^{-80,2}$  атм, так как в воздухе всегда присутствуют пары воды, а парциальное давление кислорода равно только 0,21 атм и, следовательно, предотвратить протекание реакций (3.1) и (3.2) является трудной технической задачей. Введение в состав стали легирующих добавок может сильно затормозить коррозию. Для изготовления арматуры для железобетона используются обычные углеродистые и низколегированные стали, содержащие не более 3% легирующих компонентов. Коррозионная стойкость таких сталей в обычных условиях невысока. В результате термической обработки на поверхности арматурной стали появляется слой окалина, состоящей из оксидных пленок. Электродный потенциал стали под этими пленками становится более электроположительным, что увеличивает разность потенциалов между катодом и анодом и ускоряет коррозию. Процессы электрохимической коррозии стимулируют также следы ржавчины на поверхности арматурной стали, образовавшейся при хранении на складах (рис. 3.9).

а)



б)



в)



г)



Рис. 3.9. Состояние строительных железобетонных конструкций

Процессы, протекающие на анодных и катодных участках, в нейтральной среде выражаются уравнениями электродных реакций:

анод:  $3\text{Fe}^0 - 8\bar{e} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ;

катод:  $\text{O}_2 + 4\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$ .

Электроны движутся от анода к катоду внутри арматурной стали, а ионы  $\text{OH}^-$  – от катода к аноду через раствор, с которым он контактирует. Чтобы протекали анодные и катодные процессы, необходим постоянный приток кислорода, а поверхность стальной арматуры должна быть влажной.

Цементный камень железобетона – структура пористая. Поры заполнены водой, в которой растворяются щелочные компоненты камня,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , хлориды и другие соединения. Поэтому коррозия стальной арматуры зависит от pH порового раствора. Если pH выше 11,5, а ионы  $\text{Cl}^-$  отсутствуют, то оксид осаждается в виде тонкой защитной пленки, которая практически непрерывна, а скорость коррозии очень низка. Стальная арматура становится пассивной. При более низких значениях pH оксид или оксигидроксид железа образуют рыхлые структуры и коррозия ускоряется. Если в поровом электролите железобетона присутствуют ионы хлора  $\text{Cl}^-$ , то они вызывают местные разрывы пассивной пленки даже при высоких значениях pH, то есть в щелочной среде. Открытые зоны стальной арматуры становятся анодами, а незатронутые области – катодами. Как правило, области разрывов пассивной пленки малы, поэтому плотность коррозионного тока на анодах может быть очень высокой, вызывая образование раковин и локализованное уменьшение pH, что усиливает коррозию. Высокие отношения  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  в поровом растворе благоприятствуют образованию раковин.

Электрохимическую коррозию стальной арматуры можно предотвратить, если уменьшить проницаемость цементного камня и содержание  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в бетоне. Однако поддержание пассивной пленки требует присутствия некоторого количества кислорода  $\text{O}_2$ , а если поступление  $\text{O}_2$  очень ограничено, как в случае бетона, помещенного во влажный грунт или глубоко под воду, то он может быть весь использован. Теоретически коррозия может протекать путем восстановления молекул воды до  $\text{H}_2$ , но практически скорость коррозии больше, чем в том случае, когда существует пассивная пленка.

Основные способы предотвращения коррозии стальной арматуры в железобетоне:

- а) изготовление менее проницаемого бетона;
- б) катодная защита, при которой прикладывается напряжение между арматурой и проводящим покрытием;
- в) ложные аноды, в которых электроположительный металл или сплав внедрен в бетон и электрически связан с арматурой;
- г) использование ингибиторов коррозии, таких как нитрат кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , которые стабилизируют или изменяют оксидную пленку и удаляют кислород;
- д) нанесение инертных покрытий на сталь из органических материалов;
- е) нанесение анодных гальванических покрытий преимущественно из цинка на арматурную сталь.

Однако есть сведения, что эти покрытия замедляют процесс гидратации, ослабляют прочность контакта стальной арматуры с цементным камнем.



Из всех перечисленных методов предотвращения электрохимической коррозии стальной арматуры в бетоне наиболее эффективным является создание на границе контакта «цементный камень – стальная арматура» прочного контактного слоя, состоящего из вещества, имеющего строение, отличное от структуры цементного камня и стали. Многочисленные исследования контактного слоя показывают, что цементное тесто растворяет ржавчину, но вследствие высоких внутренних напряжений формирующийся цементный камень способен разрушить поверхностный слой арматурной стали.

Внедрение в поверхностный слой стали и обжиг арматурного стержня приводит к повышению прочности сцепления бетона с арматурой. Контактные слои образуются независимо от степени окисленности стальной поверхности, но их строение оказывает значимое влияние на прочность сцепления. Д.М. Черненко считает, что контакт арматуры с бетоном осуществляется через интерметаллический слой. В.Ф. Журавлев показал, что образующиеся в контактном слое трехвалентный гидроферрит и гидроалюминат кальция обладают высокими вяжущими свойствами. Образование таких соединений определяет прочность сцепления и предотвращает электрохимическую коррозию стальной арматуры в бетоне.

Прочность сцепления также зависит от структуры стали: мартенситная сталь повышает прочность сцепления, а цементит – уменьшает. Легирующие элементы, такие как Ni, Mn, Si, повышают адгезионную прочность на границе «бетон – стальная арматура».

## **4. ОСОБЫЕ ВИДЫ ЛОКАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

Характер коррозионного разрушения определяется условиями протекания коррозии. Известно, что коррозия делится на сплошную и местную или локальную. Сплошная коррозия захватывает всю поверхность металлической конструкции или изделия. Если потеря металла не превышает технически обоснованных норм, то сплошная коррозия не представляет значительной опасности, так как практически не влияет на несущую способность конструкции. Более опасна местная, или локальная, коррозия, хотя потери металла в этом случае меньше, чем при сплошной коррозии. При этом надежность работы конструкций и сооружений катастрофически снижается. Наиболее распространенными и опасными видами локальной коррозии являются межкристаллитная (МКК), щелевая (ЩК), питтинговая (ПК) и контактная коррозия (КК).

### **4.1. Межкристаллитная коррозия**

Металлы и сплавы представляют собой поликристаллические вещества, состоящие из мелких беспорядочно ориентированных и сросшихся между собой кристаллов, образующих отдельные зерна. Границы между кристаллами составляют переходную зону с сильно искаженной кристаллической решеткой, вследствие чего эти границы обладают избыточной энергией, а значит, и повышенной химической активностью. В коррозионной среде границы зерен интенсивно корродируют, что приводит к избирательному разрушению кристаллов.

Коррозия такого типа приводит к катастрофическому понижению прочности и пластичности металла и сплава, преждевременному разрушению ответственных конструкций, аппаратов, машин, то есть к уменьшению их долговечности. Межкристаллитная коррозия (МКК) наблюдается у высокохромистых и хромоникелевых сплавов железа, у алюминия и его магниевоалюминиевых и медноалюминиевых сплавов; никеля и сплавов никель-хром-молибден, никель-молибден. Причиной МКК перечисленных материалов является распад некоторых твердых растворов с выделением новых фаз по границам зерен. Это происходит при термической обработке или сварке. Однако развитие МКК определяется и составом коррозионной среды.

Особенно опасна МКК нержавеющей сталей, которая возникает при неправильном режиме термической обработки, сварки и определяется в значительной степени содержанием углерода в стали. Межкристаллитная коррозия нержавеющей, особенно аустенитных, сталей объясняется обеднением твердого раствора стали по границам зерен хромом вследствие выпадения карбидов хрома  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  при нагревании в интервале температур 400...850°C. Коэффици-

ент диффузии атомов углерода больше, чем у атомов хрома, поэтому в образовании карбидов участвует практически весь углерод, а хром – только находящийся у границ зерен. Обоеднение пограничных участков зерен хромом снижает их пассивирующую способность; кроме того, возникают коррозионные микропары: зерно – катод, а обоедненная хромом активная граница зерна – анод. Межкристаллитная коррозия – это коррозия, возникающая вследствие структурной неоднородности металла.

Эффективными средствами борьбы с МКК, особенно аустенитных хромоникелевых сталей, являются:

1) снижение содержания углерода в стали до значения, меньшего 0,015%;

2) легирование аустенитной хромоникелевой стали титаном, ниобием и танталом, которые образуют с углеродом карбиды и стабилизируют его;

3) термическая обработка аустенитной хромоникелевой стали, заключающаяся в аустенизации с последующей стабилизацией. Последняя операция заключается в нагреве стали при температуре 870°C в течение 4 часов. При этом карбиды коагулируют. Вместе с этим происходит выравнивание содержания хрома за счет диффузии его в объединенные хромом области. Одновременно происходит снятие механических напряжений, обусловленных осаждением карбидов.

Термическую обработку нержавеющей аустенитных сталей проводят также и при температуре 1050...1100°C с последующим быстрым охлаждением в воде.

Частным случаем МКК является ножевая коррозия основного металла, сосредоточенная в узкой околошовной зоне сварного шва. Остальной металл характеризуется при этом высокой коррозионной стойкостью и сохраняется в пассивном состоянии. Увеличение неомогенности аустенита в узкой околошовной зоне происходит в результате нагрева сталей выше температуры 1300°C и последующего выделения вторичных фаз по границам зерен в зоне раздела «наплавленный металл – основной металл». Установлено, что ширина обоедненной хромом зоны составляет 2...3 мкм. Содержание хрома в ней менее 10%. В агрессивной среде, например, в электролите, эта зона становится анодом. По границам зерен в узкой перегретой зоне, прилегающей к сварному шву, образуется также сетка дендритных выделений карбидов титана. Перегрев стали приводит к росту зерен, при этом уменьшается их общая поверхность и увеличивается толщина слоя карбидов хрома на границе зерен. Последующая низкотемпературная закалка (отжиг) сварных швов позволяет предотвратить ножевую коррозию.

Для борьбы с ножевой коррозией рекомендуется применять для изготовления конструкции низкоуглеродистые хромоникелевые стали; избегать нагрева околошовной зоны до температур, близких к 1300°C; подвергать сварные соединения стабилизирующему отжигу при температуре 870...1150°C,

при котором карбиды хрома растворяются и образуются менее растворимые карбиды титана и ниобия.

## 4.2. Щелевая коррозия

Щелевая коррозия проявляется там, где при эксплуатации конструкций, машин, аппаратов в них имеются зазоры, щели или застойные зоны. Наличие щелей в металлической конструкции вызывает интенсивное разрушение металла. Щелевая коррозия наблюдается в атмосфере, морской воде и в других электролитах. Наибольшей склонностью к щелевой коррозии обладают пассивирующиеся металлы и сплавы: нержавеющие стали, алюминиевые сплавы, железо, хром, никель, титан и другие металлы. Щелевая коррозия вызывается торможением катодного процесса кислородной деполяризации вследствие затрудненности доставки кислорода в узких щелях. Металл в щели при этом становится анодом, а катодом является металл открытой поверхности, где катодная деполяризация протекает без затруднений. Возникает интенсивно работающая гальванопара, и металл в щели, являющийся анодом, растворяется. В щелях конструкции накапливаются продукты коррозии – соли соответствующих металлов, которые подвергаются гидролизу, вследствие чего рН коррозионной среды уменьшается, что приводит к увеличению интенсивности растворения анодов.

Специфической формой щелевой коррозии является нитевидная коррозия. Такая коррозия распространяется на поверхности металла под защитным покрытием в атмосферных условиях. Этот вид коррозии наблюдается на стали, сплавах магния и алюминия, на которые нанесены металлические покрытия из олова, серебра, золота, а также фосфатные и лакокрасочные покрытия. Нитевидная коррозия не ведет к разрушению металла, она только ухудшает его внешний вид. Нитевидная коррозия на стали проявляется в виде сетки, состоящей из «нитей» шириной не более 2 мкм, которые заполнены красно-коричневыми продуктами коррозии и оканчиваются активными точками роста, содержащими зелено-голубые продукты коррозии с двухвалентными ионами железа. Кислород поступает к точкам роста, переводит продукты коррозии в  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Так пути миграции кислорода к центрам коррозии и формируют «нити».

Для защиты от щелевой коррозии используют следующие методы: уплотнение зазоров и щелей различными полимерными материалами, смазками, герметиками, исключающими попадание в них кислорода и влаги; конструирование конструкций, сооружений, машин, оборудования без щелей и зазоров; подбор материалов, обладающих малой склонностью к щелевой коррозии. Эффективными методами борьбы с нитевидной коррозией являются: поддержание низкой относительной влажности в складских помещениях (ниже 65%), нанесение на поверхность изделий покрытий с высокой адгезией к металлу.

### 4.3. Питтинговая (точечная) коррозия

Питтинговая коррозия – один из наиболее опасных видов коррозионного разрушения, заключающийся в образовании сквозных поражений – точечных язв, или питтингов. При питтинговой коррозии отдельные участки поверхности металла растворяются с большой скоростью, в то время как остальная поверхность может находиться в пассивном состоянии.

Особенностью питтинговой коррозии является то, что она характерна для пассивирующихся металлов – аустенитные стали, Zn, Ni, перлитные стали, сплавы алюминия, в средах, содержащих ингибиторы. Питтинговая коррозия протекает на отдельных ограниченных участках поверхности металла вследствие повреждения пассивной пленки. Питтинговая коррозия чаще всего возникает в растворах, содержащих наряду с окислителями (кислород, растворенный в электролите) ионы галогенов, являющихся активаторами пассивного состояния. Наиболее сильными активаторами являются ионы хлора  $\text{Cl}^-$  и брома  $\text{Br}^-$ . Так, на нержавеющей стали, находящейся в морской воде, питтинг возникает через несколько месяцев. Благоприятными условиями для возникновения питтинга являются обрастание металлов морскими организмами, наличие щелей, застойных зон и мест, в которых отсутствует движение морской воды. Согласно современным представлениям питтинг является анодом, который растворяется с большой скоростью за счет контакта с неповрежденной пассивной пленкой, являющейся катодом. Рост питтинга в глубину объясняется неблагоприятным соотношением поверхностей анодных и катодных участков: малая поверхность анода отвечает большей плотности коррозионного тока. Возникновению питтинга способствуют ионы-активаторы, например хлор-ионы, которые, абсорбируясь на поверхности пассивной пленки, взаимодействуют с ней и, разрушая ее, вызывают образование пары «металл – пассивная пленка». Наиболее часто питтинговая коррозия возникает в морской воде, водно-спиртовых растворах, содержащих растворенный хлороводород  $\text{HCl}$ , рассолах холодильных машин и рефрижераторов, в системах оборотного водоснабжения химических предприятий.

Для защиты от питтинговой коррозии применяют коррозионно-стойкие металлы и сплавы – высокохромистые, хромоникелевые стали с молибденом и кремнием, например, X18H12M2T или X20H20.

Для растворов с повышенной концентрацией галогенид-ионов при высоких температурах рекомендуется применять титан. Эффективным средством борьбы с питтинговой коррозией являются ингибиторы. В качестве ингибиторов применяют сульфаты, карбонаты, хроматы и нитраты. Наиболее эффективным ингибитором питтинговой коррозии является нитрат натрия  $\text{NaNO}_3$ . Питтинговую коррозию можно предотвратить, применяя катодную или анодную защиту.

#### 4.4. Контактная коррозия

Контакт разнородных металлов и сплавов и воздействие коррозионной среды приводят к возникновению контактной коррозии вследствие образования макропар.

Металл, имеющий более отрицательный электрохимический потенциал, является анодом макропары и будет корродировать более интенсивно, чем металл с более положительным значением потенциала (катод). Об опасности контактной коррозии в первом приближении можно судить по величине стандартных электродных потенциалов. При электрохимической коррозии возникает коррозионный ток  $i_{\text{кор}}$ . Чем больше  $i_{\text{кор}}$ , тем выше скорость коррозии. В общем случае можно записать:

$$\text{Коррозионный ток} = \frac{\text{Движущая сила}}{\text{Торможение процесса}}$$

или

$$i_{\text{кор}} = \frac{\Delta G}{R + P} = \frac{\varphi_{\text{к}}^{\circ} - \varphi_{\text{а}}^{\circ}}{R + P_{\text{а}} + P_{\text{к}}},$$

где  $\Delta G$  – изменение изобарно-изотермического потенциала, пропорциональное изменению электродвижущей силы коррозионного элемента, определяемой как разность равновесных потенциалов катода  $\varphi_{\text{к}}^{\circ}$  и анода  $\varphi_{\text{а}}^{\circ}$ ;  $R$  – электрическое сопротивление;  $P_{\text{а}}$  и  $P_{\text{к}}$  – анодная и катодная поляризуемость, соответственно.

Из формулы видно, что чем больше разность потенциалов контактируемых металлов, тем больше скорость коррозии.

Контактная коррозия определяется также соотношением площадей контактируемых металлов. Контактная коррозия наиболее опасна в морской воде, некоторых активных нейтральных средах, кислых средах и атмосфере.

При контакте разнородных металлов в нейтральных средах в большинстве случаев на катоде протекает процесс кислородной деполяризации. В первом приближении можно считать, что при стационарном потенциале катода скорость ионизации кислорода близка к  $10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>. В неподвижной среде значение предельного диффузионного тока близко к  $3 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>. Реакции кислородной деполяризации будут протекать с кинетическим ограничением при потенциалах более отрицательных, чем стационарный потенциал катода, на величину:

$$\Delta E = b \lg(3 \cdot 10^{-5} / 10^{-6}) \cong 0,12 \cdot 1,48 \cong 0,18.$$

Если разница стационарных потенциалов электродов в случае коррозии с кислородной деполяризацией превышает это значение, то в данной паре «катод – анод» скорость катодного процесса определяется движением кислорода к катоду, то есть скорость контактной коррозии при равенстве площадей катода и анода будет близка к значению предельного диффузионного тока. Естест-

венно, движение среды увеличивает предельный диффузионный ток и интенсифицирует контактную коррозию. Для снижения данного вида коррозии контактирующие металлы должны иметь наименьшую разность стационарных потенциалов в эксплуатационных условиях. По значению стационарных потенциалов металлы делятся на следующие группы:

- 1) магний и его сплавы;
- 2) кадмий, цинк, алюминий и их сплавы;
- 3) свинец, олово и их сплавы, железо и стали перлитного типа;
- 4) медь, хром, никель, кобальт;
- 5) титан и их сплавы, коррозионно-стойкие стали, серебро, золото, платина.

Опыт показывает, что металлы, отнесенные к одной группе, могут эксплуатироваться в контакте друг с другом. Контакт металлов, отнесенных к различным группам, приводит к коррозии металла, являющегося анодом в паре. Особенно опасны контакты магния и его сплавов практически со всеми металлами, кроме кадмия и сплавов алюминия с аустенитной сталью и металлами, отнесенными к четвертой группе в приведенной выше классификации. Однако на практике встречаются варианты, когда не удастся избежать контактов разнородных металлов. В этих случаях эффективным средством борьбы с контактной коррозией является изоляция металлов неметаллическими материалами: нанесение лакокрасочных и других изоляционных покрытий.

## **4.5. Коррозия металлов под напряжением**

Подавляющее большинство металлических конструкций и изделий эксплуатируются в условиях одновременного воздействия коррозионной среды и механического напряжения. Поверхностные дефекты, напряжения в металле и воздействие агрессивной среды приводят к коррозии под напряжением. При этом возникают трещины, которые распространяются как по границам кристаллов (интеркристаллитное разрушение), так и через тело зерна (транскристаллитное разрушение).

Выделяют пять типов коррозии под напряжением, отличающихся характером действия механических усилий: 1) коррозия напряженного металла; 2) коррозионное растрескивание; 3) коррозионная усталость; 4) коррозионная cavitation; 5) фреттинг-коррозия.

Существует несколько концепций, раскрывающих механизм процесса коррозии под напряжением: адсорбционно-электрохимическая, сорбционная и электрохимическая теория. По указанным концепциям, а также по результатам анализа случаев разрушения элементов конструкций предложено рассматривать процесс коррозии под напряжением как следствие циклического механо-электрохимического эффекта в агрессивных средах. В местах поверхностных дефектов и на участках концентрации напряжений образуются микротрещины. Среда химически воздействует, увеличивая растрескивание и электрохи-

мически способствуя ускорению развития трещины. Образуется микрокоррозионная пара: вершина трещины, представляющая собой обнаженные кристаллы металла – анод, а остальная поверхность под оксидной пленкой – катод. Выделяющиеся на аноде продукты коррозии закупоривают трещину и расклинивают ее. Образуемый на катоде водород частично восстанавливает оксидную пленку. Макрокоррозионная пара перемещается по поверхности конструкции. Интенсивное выделение водорода на катоде способствует охрупчиванию и разрушению металла вследствие наводороживания и образования гидридов металла. Процесс коррозии под напряжением вызывают следующие факторы:

- 1) структурная гетерогенность поверхности;
- 2) неоднородность оксидных пленок;
- 3) наличие загрязнений,
- 4) щелевой эффект, микротрещины, локальные внутренние и внешние напряжения;
- 5) градиенты концентраций агрессивных веществ в электролите и неравномерное его распределение по поверхности металлической конструкции.

Перечисленные факторы действуют непрерывно во времени и циклически по мере развития трещины. Причиной возникновения зародышей трещин является скопление дислокаций. Плоское скопление дислокаций, порождающее трещину, образуется в том случае, когда движение дислокации блокируется каким-либо препятствием.

Приложение механических напряжений к металлической конструкции приводит к увеличению общей скорости коррозии, причем в кислых средах коррозионный эффект более значителен. Однако если коррозионный процесс сосредотачивается в отдельных местах напряженного металла, то существует опасность хрупкого разрушения. Под действием растягивающих напряжений в коррозионной среде наблюдается коррозионное растрескивание, которому подвержены углеродистые, низколегированные и нержавеющие стали, сплавы на основе меди, алюминия, титана, магния и других металлов. Коррозионное растрескивание под напряжением протекает только при совместном действии коррозионной среды и растягивающих напряжений. Отсутствие одного из этих факторов не вызывает хрупкого разрушения.

Разрушение металла при действии циклических напряжений и агрессивной среды называется коррозионной усталостью. В отличие от коррозионного растрескивания разрушение под действием циклических напряжений может происходить и в инертной среде (в вакууме или сухом воздухе) и называется усталостью.

Сравнительной характеристикой сопротивления этому виду разрушения служит величина условного предела коррозионной усталости, равная механическому напряжению, при котором металл не разрушается при заданном числе циклов, обычно  $10^7 \dots 10^8$  циклов. В табл. 4.1 представлены данные о стойкости некоторых металлов и сплавов к коррозионной усталости.



Т а б л и ц а 4 . 1

Коррозионная усталость некоторых металлов

Металл	Предел усталости на воздухе, МПа	Предел усталости в соленой воде, МПа
Углеродистая сталь	24,6	4,9
Сталь 18-8	35,2	17,6
Никель	23,2	15,1
Медь	6,9	7,0
Алюминий	4,2	0,15

Из табл. 4.1 видно, что коррозионная усталость металлов и сплавов на основе железа, никеля, алюминия наступает раньше при воздействии соленой воды.

Коррозионная усталость характеризуется потерей циклической прочности  $\Delta\sigma_N$ :

$$\Delta\sigma_N = \Delta\sigma_N^y + \Delta\sigma'_N + \Delta\sigma''_N,$$

где  $\Delta\sigma_N^y$  – потеря прочности вследствие коррозионной усталости;  $\Delta\sigma'_N$  – потеря прочности вследствие коррозии;  $\Delta\sigma''_N$  – потеря прочности вследствие водородного охрупчивания;

$$\Delta\sigma_N^y = \sigma_B - \sigma_c;$$

здесь  $\sigma_B$  – предел выносливости на воздухе за число циклов  $N$ ;  $\sigma_c$  – предел выносливости в среде за число циклов  $N$ .

Причинами коррозионной усталости и коррозионного разрушения являются электрохимические процессы, протекающие в вершине коррозионной трещины, и адсорбция поверхностно-активных компонентов коррозионной среды, вызывающей облегчение деформации и способствующей распространению трещины.

Механическое воздействие на металл, создаваемое непосредственно коррозионной средой, приводит к коррозионной кавитации. Двигаясь с высокой скоростью, коррозионная среда создает зоны с пониженным давлением в виде вакуумно-паровых пузырьков. Разрушение поверхности металла происходит вследствие пульсирующих гидравлических ударов при заполнении пузырьков жидкостью. Действующие напряжения в некоторых случаях способны увеличить скорость коррозии до нескольких десятков миллиметров в сутки, ослабляя поверхностные элементы структуры металла (кристаллиты включения) и выкрашивая их в раствор. Механизм коррозионной кавитации близок к механизму коррозионно-усталостного разрушения. Коррозионной кавитации подвержены центробежные насосы, гидротурбины и другое оборудование.

Коррозионная эрозия возникает в результате истирающего воздействия на металл другого твердого тела, вызванная одновременным воздействием механических напряжений и агрессивной среды или непосредственного исти-

рающего действия коррозионной среды (например, воды на трубы, насосы и другое). В первом случае эрозия называется фреттинг-коррозией, при которой происходит разрушение (износ) не самого металла, а поверхностных оксидных пленок или адсорбционных соединений, образующихся на поверхности металла под воздействием окружающей среды. Разрушение в этих условиях состоит из двух последовательных процессов: механического износа защитной пленки и химического или электрохимического взаимодействия металла с окружающей средой. Постоянное механическое снятие поверхностных пленок металла увеличивает скорость электродных процессов на несколько порядков. Образующиеся при износе продукты окисления также усиливают износ, действие которого вызывает изменения структуры поверхностного слоя металла: искажение решетки, фрагментация зерен и другое.

#### **4.5.1. Защита металлических конструкций от коррозии под напряжением**

Защита металлоконструкций от коррозии под напряжением сводится к проведению мероприятий, предотвращающих действие механического или химического факторов.

К мероприятиям, исключаяющим действие механического фактора, относятся:

1) уменьшение чувствительности металлов к коррозионному растрескиванию вследствие уменьшения шероховатости поверхности металла и рационального конструирования, сводящегося к устранению резких переходов;

2) полное снятие остаточных внутренних напряжений в металле, особенно растягивающих напряжений, при использовании метода термообработки как отпуск;

3) создание в поверхностном слое сжимающих остаточных напряжений механическим и термическим способом (обкатка роликами, быстрое охлаждение равномерно нагретого металла).

К мероприятиям, снижающим влияние химического фактора, относят:

1) соблюдение принципа соответствия материалов эксплуатационным средам;

2) применение специальных сплавов, защитных покрытий, например, цинковых или алюминиевых;

3) использование катодной защиты, если коррозионный фактор имеет электрохимическую природу;

4) применение протекторной защиты (для аустенитных сталей эффективны протекторы из цинка, алюминия, кадмия и некоторых солей в среде 10%-ных водных растворов хлорида натрия  $\text{NaCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ; для латуней – цинк и кадмий в 28%-ном растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$ );

5) применение ингибиторов коррозии, таких как нитраты и нитриты калия, натрия и аммония в котельводе или обработанного сульфатного щелока;

б) регулирование pH среды добавлением буферных веществ.

К мероприятиям, воздействующим одновременно на механический и химический факторы, относятся:

- 1) отпуск и нанесение защитных покрытий;
- 2) поверхностное упрочнение и применение защитных покрытий;
- 3) устранение концентраторов напряжений вследствие рационального конструирования и применение электрохимической или химической защиты или нанесение защитных покрытий и другие сочетания.

Защита металлоконструкций от коррозионной усталости с помощью электрохимических металлопокрытий основана на:

- а) изоляции поверхности металла от воздействия агрессивной среды, вызывающей коррозию;
- б) электрохимической защите;
- в) создании сжимающих напряжений в поверхностных слоях металла.

При этом покрытие должно быть катодом по отношению к металлу конструкции, не иметь сквозных пор, обладать высокой адгезией, не должно быть хрупким и понижать сопротивление усталости на воздухе. Покрытием, удовлетворяющим этим требованиям, является цинковое покрытие, а также хромовое при предварительном упрочнении стали холодным наклепом. Эффективны также электрохимические покрытия из олова, свинца, меди и серебра в качестве изолирующих слоев. Для изоляции металла от действия коррозионной среды используются и неметаллические покрытия, которые должны быть непроницаемыми и устойчивыми в коррозионно-активных средах.

Для предотвращения коррозионной усталости необходимо добавлять в водные среды ингибиторы коррозии, например, 0,2 г/дм<sup>3</sup> бихромата натрия  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , включение ингибирующих пигментов, таких как  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  в грунтовые слои лакокрасочных покрытий. Упрочнение поверхности металла дробеструйным методом предотвращает коррозионную усталость. В водных средах возможна катодная и протекторная защита.

#### 4.6. Коррозия при ионизирующем излучении

Ионизирующее  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения – мощный энергетический фактор, воздействующий как на металлические, так на бетонные и железобетонные сооружения. Излучение не изменяет механизм коррозии, но усиливает коррозионное разрушение некоторых металлов и бетона в атмосферных условиях, а также оказывает воздействие на кинетику процесса. Коррозия, протекающая под воздействием излучения, определяется тремя эффектами:

$$\nu_K = f(\mathcal{E}_p, \mathcal{E}_{\text{ДС}}, \mathcal{E}_{\text{ФР}}),$$

где  $\mathcal{E}_p$  – радиолитный эффект;  $\mathcal{E}_{\text{ДС}}$  – деструктурирующий эффект;  $\mathcal{E}_{\text{ФР}}$  – фоторадиационный эффект.

Радиолитный эффект заключается в действии излучения на коррозионную среду, прежде всего воду. Под действием ионизирующего излучения про-

исходит радиолиз воды на пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , озон  $\text{O}_3$  и радикалы  $\dot{\text{O}}\text{H}$  и  $\dot{\text{O}}\text{H}_2$ , являющиеся энергичными катодными деполяризаторами, и поэтому радиолизный эффект стимулирует катодный процесс.

Радиолиз воды в порах бетона приводит к развитию цепного процесса, приводящего к разрыву химических связей, накоплению разорванных связей и появлению трещин в бетоне.

Радиолизный эффект стимулирует коррозию металлов, не склонных к пассивации и не имеющих на поверхности конверсионных пленок. Согласно теории «многоэлектронных систем» Г.В. Акимова, любую металлоконструкцию можно рассматривать как совокупность множества электрохимических элементов субмикроскопического размера. Коррозионный эффект  $k_3$  на участке, занимаемом микроэлементом, характеризуется выражением

$$k_3 = A \cdot i_3,$$

где  $A = \eta \cdot E_3$ ;  $E_3$  – электрохимический эквивалент;  $\eta$  – выход по току разрушающейся структурной составляющей.

Тогда коррозионный ток  $i_3$  можно выразить уравнением

$$i_3 = \frac{\varphi_{\text{кн}} - \varphi_{\text{ан}}}{R + P_{\text{к}} + P_{\text{а}}},$$

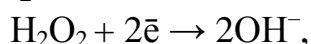
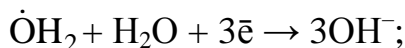
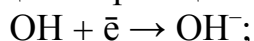
где  $\varphi_{\text{кн}}$  и  $\varphi_{\text{ан}}$  – начальные потенциалы катода и анода микроэлемента;  $R$  – электрическое сопротивление коррозионной среды;  $P_{\text{к}}$  и  $P_{\text{а}}$  – катодная и анодная поляризация соответственно.

Наибольшее влияние на величину коррозионного тока  $i_3$  оказывает  $P_{\text{к}}$  и  $P_{\text{а}}$ , так как они характеризуют сопротивление протеканию электродных процессов, поэтому все факторы, облегчающие эти процессы, усиливают коррозию.

Суммарный эффект коррозии металлоконструкции в данных условиях

$$k_{\text{общ}} = \sum k_{3,i}.$$

Радиолиз воды, протекающий по реакциям:

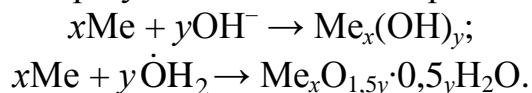


ускоряет коррозионные процессы. Накопление гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  в поровом растворе бетона приводит к растворению кремнеземистых компонентов бетона с последующими реакциями, приводящими к разрушению структуры бетона. Продукты радиолиза возникают не только на поверхности электрода, но и во всем объеме раствора, а также в порах бетона. Образующиеся радикалы  $\dot{\text{H}}$ ,  $\dot{\text{O}}\text{H}$ ,  $\dot{\text{O}}\text{H}_2$  существуют в растворе доли секунды, а пероксид водорода сохраняется долгое время после воздействия излучения. Пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  может ускорять, но может и замедлять коррозионный процесс в результате анодной реакции:



Эта реакция ингибирует анодный процесс ионизации металла, поглощая часть тока, что приводит к снижению  $\eta$  и уменьшению величины  $k_3$ . Для определенных металлов может возникнуть область пассивного состояния.

Деструктирующий эффект  $\mathcal{E}_{\text{дс}}$  обусловлен упругим и тепловым взаимодействием металла с частицами излучения. Ионизирующее излучение, особенно тяжелыми  $\alpha$ -частицами, приводит к появлению в структуре твердого тела различных дефектов: вакансий, дислокаций, пустотелых каналов, атомов внедрения и других дефектов. В оксидных пленках в результате воздействия излучения происходят аналогичные процессы и возникают изменения структуры оксида и поверхностного слоя металла. Возрастает скорость диффузии различных компонентов раствора через оксидную пленку и наблюдается увеличение ее ионной проводимости. Ионизирующее излучение вызывает изменение структуры оксидов, вследствие чего увеличивается их толщина. Происходит снижение защитной способности защитной пленки, так как она легче растворяется в электролите. Радиоллиз воды стимулирует дальнейший рост оксидного слоя на металле в результате возможных реакций:



Более рыхлая структура оксидов с большим количеством микродефектов имеет повышенную склонность к гидратации. Деструктирующий эффект стимулирует анодный процесс.

Фоторадиационный эффект  $\mathcal{E}_{\text{фр}}$  также обусловлен воздействием ионизирующего излучения на оксидную пленку. Этот эффект учитывает фотоэлектрохимические явления, возникающие на границе раздела «оксид – электролит», вследствие образования дополнительного количества носителей тока определенного типа. Фоторадиационный эффект  $\mathcal{E}_{\text{фр}}$  изменяет полупроводниковые свойства оксидных пленок. Он проявляется в ограниченной области значений потенциалов. Указанный эффект влияет на кинематику процесса коррозии в меньшей степени, чем  $\mathcal{E}_r$  и  $\mathcal{E}_{\text{дс}}$ . Ионизирующее излучение может интенсифицировать процесс коррозии в результате тепловых эффектов. При поглощении энергии излучения металлом или другим твердым телом, например бетоном, выделяется большое количество теплоты (1 МэВ соответствует  $1 \cdot 10^{11}$  кДж). Заряженные частицы, достигающие поверхности металла, вызывают более интенсивное протекание коррозионных процессов.

Рассматриваемые эффекты влияют на коррозионные процессы различно. Радиолизный эффект в зависимости от условий может облегчать протекание катодного и анодного процессов, а может и замедлять коррозию металлов. Значение  $\mathcal{E}_r$  невелико. Проявление радиолизного эффекта возможно в двух случаях: при наличии агрессивных веществ, например, соляной кислоты HCl, облегчающих анодный процесс, и при условиях, стимулирующих использование радикалов в катодной реакции (при наличии в растворе ионов переменной валентности). Деструктирующий эффект приводит к значительному ускорению процесса коррозии, поскольку влияет на связь оксида и поверхности ме-

талла. Максимальное его проявление приводит к полной потере защитных свойств оксидных пленок. Деструктирующий эффект создает условия для протекания коррозии, поскольку увеличивает количество дефектов в конверсионном покрытии.

Фоторадиационный эффект  $\mathcal{E}_{\text{фр}}$  стимулирует катодный процесс металлов, образующих оксиды *p*-типа (Cu, Ni, Cr) и, наоборот, замедляет коррозию металлов с оксидами *n*-типа, снижая перенапряжение реакции выделения  $\text{O}_2$ . Этот эффект перекрывается деструктирующим эффектом. Установлено, что железо в условиях воздействия вторичного  $\gamma$ - и  $\beta$ -излучения разрушается с большей скоростью, чем в отсутствие излучения. В водных растворах протекание катодной реакции облегчается, что обеспечивает увеличение в 2...4 раза скорости коррозии железа при всех видах излучения.

Для защиты от коррозии при воздействии излучения в водных растворах рекомендуется использовать коррозионно-стойкие аустеничные стали, что можно объяснить их легкой пассивируемостью и адсорбционно-фазовым строением пассивной пленки на этих сталях. Эти же стали следует использовать при облучении изделий в атмосферных условиях. Для защиты бетона от ионизирующих излучений следует вводить добавки, которые поглощают излучение в большей степени, чем другие компоненты структуры бетона. При этом их структурные преобразования не должны вызывать физической коррозии бетона.

## 5. БИОЛОГИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

### 5.1. Бактериальная коррозия

Биокоррозия – это процесс коррозионного разрушения материала под действием микроорганизмов. «Реагентами» биосферы являются практически все виды организмов флоры и фауны: микробы, бактерии, низшие и высшие растения, грибы всех видов, насекомые, животные, птицы.

Биокоррозию можно рассматривать самостоятельно, но она чаще протекает совместно с атмосферной или почвенной, в водных растворах или в электролитах; она инициирует и интенсифицирует эти виды коррозии. Биокоррозии подвержены подземные и надземные сооружения, оборудование нефтяной промышленности, топливные системы самолетов, трубопроводы при контакте с почвой и водными средами и другие. Проблема защиты конструкций от биокоррозии имеет межотраслевой характер.

Биокоррозию подразделяют на бактериальную, протекающую в водных средах при наличии особого вида бактерий (в почве, воде, топливе); микологическую (грибную) – в атмосферных условиях, при контакте с почвой, при увлажнении поверхности, при наличии загрязнений, спор, мицелий и продуктов жизнедеятельности грибов.

Микроорганизмы могут воздействовать на материалы, обладающие высокой коррозионной стойкостью. Наличие микробов в растворах нейтральных солей средних концентраций приводило к катастрофическим разрушениям оборудования из кислотоупорных сталей, алюминиевых сплавов, свинца и других металлов и материалов.

Бактериальная коррозия протекает при температуре 6...40°C при pH=1...10,5 в присутствии органических и неорганических веществ, включающих элементы: углерод, серу, азот, фосфор, калий, железо, водород, кислород и другие. Разрушение материала прямо или косвенно связано с жизнедеятельностью бактерий: на поверхности материала или в растворе создаются агрессивные химические соединения; изменяются электрохимические потенциалы среды в связи с изменением концентрации кислорода в растворе.

Микроорганизмы быстро размножаются и легко приспосабливаются к изменяющимся физическим, химическим и биологическим условиям среды. Это объясняется способностью бактерии образовывать ферменты, необходимые для трансформации питательных сред.

Бактерии, которые используют в качестве источника энергии неорганические вещества, относятся к группе литотрофных. К таким бактериям относят:

- а) водородные, окисляющие водород до  $H_2O$ ;
- б) нитрифицирующие, окисляющие аммиак до  $HNO_3$ ;
- в) тионовые, окисляющие сероводород  $H_2S$  до элементарной серы, или элементарную серу до  $H_2SO_4$ , или сульфат железа (II) до сульфата железа (III);

г) железобактерии, окисляющие двухвалентное железо до трехвалентного в нейтральной среде;

д) метанобразующие, стимулирующие природный синтез метана из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в анаэробных условиях;

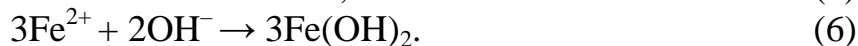
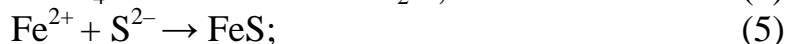
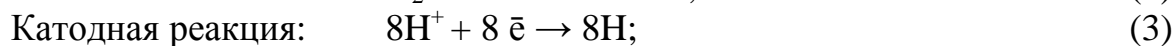
е) сульфатвосстанавливающие (СВБ), жизнедеятельность которых происходит за счет процесса восстановления сульфатов до сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ ; они нуждаются в органических веществах, углеводородах; СВБ – основные разрушители нефти и нефтепродуктов, существенен их вклад и в биокоррозию металлов;

ж) нитратвосстанавливающие, вызывающие в почве процесс денитрификации – восстановления окисленных форм азота по схеме: нитрат- нитрат – азот – аммиак.

В коррозионном процессе участвуют бактерии многих видов, совместно обуславливающие коррозию. Часто анаэробные условия могут быть созданы деятельностью аэробных бактерий. При аэрации почвы восстанавливающие бактерии погибают, а окисляющие – развиваются. В природе аэробные и анаэробные бактерии существуют совместно. В почве наиболее интенсивная коррозия наблюдается в болотистых местах с  $\text{pH}=6,8\dots 7,8$ , насыщенных органическими остатками с пониженным содержанием кислорода. Поверхность таких металлических конструкций, как трубопроводы, становится анодной по отношению к участкам, контактирующим с более аэрированной почвой, и коррозия ускоряется. В анодных зонах происходит окисление гидроксида железа (II) железобактериями. Бактерии могут инициировать коррозию меди, свинца и других металлов с образованием сульфидов.

Процессы бактериальной коррозии протекают при участии упомянутых видов бактерий. Электрохимическая коррозия металлов происходит при деполаризации локальных элементов.

В аэробных условиях процесс протекает при участии кислорода воздуха (анодное растворение стали, катодная деполаризация и образование продуктов коррозии). При участии бактерий имеет место и анаэробная коррозия. Гидрогеназоактивный штамм сульфатвосстанавливающих бактерий является эффективным катодным деполаризатором при анаэробной коррозии стали:



Суммарно:



При развитии бактерий образуется  $\text{FeS}$ , который способствует усилению процесса коррозии. В бактериальной среде, восстанавливающей сульфаты,



существует два типа деполяризации: ферментативный и деполяризация катода твердым сульфидом железа. Сульфидный механизм основной в бактериальной коррозии стали. Исследования показали, что в средах, содержащих СВБ и сероводород, процесс коррозии стали марки Ст3 стимулируется анодной реакцией при воздействии продуктов жизнедеятельности бактерий. Это объясняется разрыхлением прочной адгезионной пленки FeS продуктами метаболизма СВБ.

Высокая коррозионная активность СВБ связана с интенсификацией катодного процесса, обусловленного потреблением атомного водорода по важной для микроорганизмов реакции (4). Присутствие элементарной серы увеличивает скорость коррозии. Сера аналогична кислороду в аэрируемых электролитах; течение процесса зависит от скорости диффузии элементарной серы к поверхности металла, то есть от интенсивности перемешивания раствора. Если перемешивание раствора отсутствует, то сера на поверхности металла распределяется неравномерно, вследствие чего возникает питтинг: в начальной стадии происходит связывание ионов железа сульфид-анионами  $S^{2-}$  в нерастворимый сульфид железа FeS, который экранирует анодную зону от раствора. Однако образование FeS сопровождается накоплением ионов гидроксония  $H_3O^+$ , то есть подкислением электролита внутри питтинга. В результате концентрация серы в анодной зоне уменьшается, а на катодных участках – увеличивается. Это приводит к интенсификации катодного процесса и питтинг развивается автокаталатически.

Увеличение числа бактерий сдвигает потенциал стального электрода в отрицательную область на 50...70 мВ. Затем потенциал смещается в положительную сторону. В период развития бактерий происходит анодная и катодная деполяризация и, когда бактерии переходят от одной фазы развития к другой, механизм реакции меняется.

В табл. 5.1 представлено влияние электродного потенциала на бактериальную коррозию.

Т а б л и ц а   5 . 1

Влияние электродного потенциала на биокоррозию

Приэлектродный потенциал, В	Среда	Коррозия
+0,6...+0,4	Аэробная, pH>6,5	Нет
+0,6...+0,4	Аэробная, pH<6,5	Есть
+0,4...+0,2	Анаэробная	Слабая
+0,2...+0,1		Средняя
+0,1...–0,1		Сильная

Когда действие бактерий уменьшается, поляризация увеличивается и образующийся FeS тормозит анодный процесс. Концентрация ионов водорода

при этом сдвигается от  $\text{pH}=7,0\dots7,2$  до  $\text{pH}=7,8\dots8,0$ . Дальнейшее превращение сульфидов  $\text{FeS}_{1\dots4}$  в  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  сопровождается большими внутренними напряжениями, которые разрушают пленки сульфидов железа, и поверхность металла обнажается.

Микроорганизмы, обладающие гидрогеназной активностью в анаэробных условиях, стимулируют коррозию.

Метановые бактерии воздействуют на металл как деполяризаторы по схеме:

а) деполяризация микробами:  $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;

б) продукт коррозии:  $4\text{Fe}^{2+} + 8\text{OH}^- \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$ .

Железо окисляется и гетеротрофами в присутствии нитратов. Они используют водород и восстанавливают нитраты.

Железобактерии окисляют железо до  $\text{Fe}^{3+}$ , участки под осадком  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в присутствии  $\text{O}_2$  становятся анодами, и процесс локальной коррозии ускоряется. Особенно сильно подвержены биокоррозии элементы конструкций оборудования ГЭС (затворы, напорный трубопровод, камеры гидротурбин, каркас градирен, трубопровод водопадающих и дренажных систем и др.), которые выполнены из углеродистых сталей. Они имеют следующие повреждения: отложения толщиной до 15 мм и диаметром до 25 мм, под которыми были язвы до 3 мм глубиной. При большом числе таких биоповреждений прочностные характеристики металлических конструкций резко снижаются. Исследования показали, что в состав продуктов коррозии входили гидроксид железа в  $\alpha$ - и  $\beta$ -форме, оксид железа (II), оксид железа (III),  $\text{CaCO}_3$ , оксид кремния  $\text{SiO}_2$  и органические вещества. Обнаружены железомарганцевые бактерии. Водохранилища имеют свой определенный состав микробиоценозов и поэтому механизм коррозии очень сложен. В сточных водах химических производств обнаружены бактерии, стимулирующие биоповреждения оборудования и сооружений. Наибольшее воздействие оказывают тионовые бактерии. В культуральной жидкости, представляющей собой белково-витаминный концентрат с содержанием лизина  $24,9\text{г/дм}^3$ , подкисленный серной кислотой с  $\text{pH}=2$ , наиболее сильной коррозии подвергается сталь 12×13Г18Д, легированная Cu, а наименьшей – аустенитная сталь 12×18Н10Т. Селективное растворение происходит за счет комплексообразования Cr и Ni с органическими кислотами, аминокислотами, сульфолипидами и другими.

В подземной коррозии труб и повреждениях изоляции покрытий основное участие принимают бактерии. Состав топлива, наличие влаги,  $\text{pH}$  среды и температура способствуют развитию СВБ в бензобаках. В табл. 5.2 представлена коррозия сталей в среде бактерий *Brevibacterium Sp.*

Т а б л и ц а 5.2

Коррозия сталей в среде *Brevibacterium Sp.*

Сталь	Средняя скорость коррозии, $v_k \times 10^{-3}$ г/(дм <sup>2</sup> ·сутки)	Коррозия
12×20Н2Т	11,25	Межкристаллическая
12×13Г18Д	5513,69	Равномерная
09Г2С	178,40	Язвенная
12×18Н10Т	3,20	Питтинговая

## 5.2. Грибная (микологическая) коррозия

Это разрушение строительных материалов, металлов и металлических покрытий при воздействии агрессивных сред, которые сформировались в результате жизнедеятельности грибов. Грибная коррозия – частный случай био-разрушения материалов конструкций в специфических условиях эксплуатации. Грибы «всеядны». Они разрушают древесину, кожу, шерсть, пергамент, бумагу, картон, нефть, продукты переработки нефти, все синтетические полимерные материалы, сталь, бетон, железобетон, силикатное стекло, кремнийорганические материалы, природную и синтетическую резину, лакокрасочные покрытия, асфальт, природный камень, смазочные материалы, горючее и другие материалы. Грибы – это обширная группа микроорганизмов, объединяющая свыше 100 тыс. видов.

В отличие от бактерий мицелиальные грибы непосредственно коррозию не вызывают. Поражения возникают в процессе жизнедеятельности гриба на негрибостойких материалах (лакокрасочные покрытия, топливо, загрязнения поверхности металла веществами органического происхождения и т.д.). Причиной поразительной всеядности грибов является наличие ферментного аппарата, вырабатывающего ферменты или энзимы – вещества белковой природы, которые являются эффективными катализаторами разнообразных химических процессов. То, что человек получает продукты в химических реакторах при высоких температурах и давлениях, грибы осуществляют в обычных условиях. Грибы обладают всеми группами известных в настоящее время ферментов, поэтому они разрушают практически все органические тела, на которые попадают их споры.

Известны грибы-разрушители преимущественно определенных субстратов. Например, порчу авиационных топлив вызывает *Cladosporium resinae*, повреждения полимерных материалов – *Penicillium* и другие.

Гриб *Cl.resinae* разрушает хранилища нефтепродуктов. Развитие грибов начинается на границе раздела водной и топливной фаз. Концентрация воды в нефтепродуктах составляет  $1:10^4$ , и этого количества достаточно для заселения грибов. Коррозия топливных баков самолетов в результате сочетания обводнения топлив и загрязнения хлоридами, продуктами коррозии, поверхностно-

активными веществами, механическими частицами, микроорганизмами наблюдается на дне баков. Грибной коррозии подвергаются и забивка фильтров насосов, топливомеров, топливопроводов. Коррозия возрастает по мере накопления воды, загрязнений и микроорганизмов. Грибная коррозия эксплуатирующихся машин и сооружений представляет большую опасность, так как при этом снижаются прочностные, электроизоляционные и другие свойства. Повреждения грибами имеют характерные признаки и особенности. Грибы – это совершенно особый вид земных организмов. Они некоторыми свойствами похожи на растения и на животных, не являясь при этом ни растениями, ни животными. В клетках грибов отсутствует хлорофилл, и они не могут самостоятельно синтезировать питательные вещества. По способу питания грибы – гетеротрофы и как гетеротрофные бактерии потребляют углерод из готовых органических соединений: если от умерших организмов, то это грибы – сапрофиты, если от живых – паразиты. Грибы потребляют углерод и из ядов (фенола, цианидов и др.). Характерной особенностью грибов является их способность расти в форме ветвящихся нитей, которые называются гифами. Они образуют вегетативное тело гриба, получившее название мицелия. Такое строение грибного тела сильно увеличивает поверхность соприкосновения его с окружающей средой, и в силу этого делает его активным участником окислительных процессов органических веществ в природе. У некоторых грибов гифы распадаются на короткие клеточки, получившие название оидий, которые служат средством вегетативного развития. Такую же функцию выполняет и почкующийся мицелий. Бесполое размножение грибов может происходить путем образования спор или конидий. Грибы могут размножаться и половым путем; после слияния двух клеток у них образуются зигоспоры (у мукоровых грибов) или аскоспоры (у дрожжей или плесневых грибов).

На основе ряда морфологических признаков грибы делятся на пять классов:

- 1) архимицеты;
- 2) фикомицеты;
- 3) аскомицеты;
- 4) базидиомицеты;
- 5) несовершенные грибы.

Видовое многообразие грибов, их высокая приспособляемость к условиям обитания приводит к тому, что объем материалов, повреждаемых грибами, значительно превышает объем разрушений, стимулируемый бактериями.

Если для развития перечисленных выше бактерий необходимы специальные условия, то для развития грибов достаточно незначительного загрязнения и временного повышения влажности.

Воздушная среда, содержащая  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , этиловый спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и другие вещества, стимулирует развитие отдельных видов грибов. Вода составляет главную часть клеточного тела гриба, поэтому именно вода является основным фактором, способствующим развитию грибов. Пыль, оседающая на по-

верхность конструкции, содержит споры грибов и органические соединения, необходимые для питания грибницы. Частицы пыли гигроскопичны и сохраняют влагу на поверхности материала. Грибы развиваются в достаточно широком температурном интервале – от 0...+45°C, а грибы термофилы живут и развиваются и при более высоких температурах. Некоторые грибы – психрофилы способны развиваться и при более низких температурах. Сильное движение воздуха оказывает отрицательное влияние на развитие грибов, так как препятствует оседанию спор на поверхность материала и повреждает мицелий. Значительное изменение pH водной среды неблагоприятно отражается на развитии грибов.

Грибы – продуценты кислот представляют особую опасность для материалов, так как стимулируют коррозию.

Микологическую коррозию можно разделить на 4 стадии:

1) прорастание спор (конидий) или вегетативных элементов гриба с учетом адаптивных возможностей культуры, стимулирующей на первых этапах преимущественно контактный обмен;

2) развитие мицелия с последующим формированием визуально наблюдаемых колоний гриба; локальное накопление и проявление активности метаболитов гриба, в частности органических кислот;

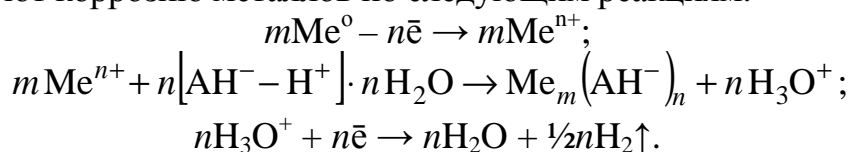
3) развитие коррозионных процессов; разрушение полимеров под действием гидролаз и оксидоредуктаз; появление градиентов концентрации кислорода – акцептора электронов;

4) обильное спорообразование грибов; локальные или сплошные повреждения резко выражены.

На металлах возникает катодная или анодная деполяризация.

Воздействие грибов на металлы представляется следующим образом. На первой стадии происходит внедрение гиф гриба в доступные участки поверхности металла. Большое значение здесь имеет состояние поверхности, качество защитного покрытия, наличие предварительного повреждения в результате атмосферной коррозии, контакт металла с материалами, являющимися питательным субстратом для грибов. На второй стадии происходит действие продуктов метаболизма на металл, в особенности органических кислот. Увеличение скорости коррозии в присутствии грибов происходит вследствие активирования или разрушения защитных и пассивных пленок.

Аэробные гетеротрофы (несовершенные грибы) создают кислотную среду, стимулируют коррозию металлов по следующим реакциям:



Действие на металл оказывают органические кислоты, продуцируемые грибами. В зависимости от количества продуцируемых кислот несовершенные грибы делятся на три группы:

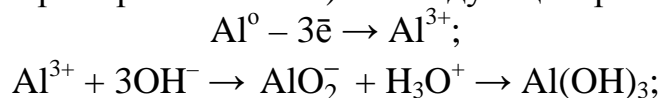
а) грибы *P.chrgsogenium*, *A.nigez*, *A.orgzae*, выделяющие большое количество таких органических кислот, как щавелевая, фумаровая, янтарная, малеиновая, яблочная, лимонная, глюконовая, винная, молочная;

б) грибы *Aspergillus*, *Penicillium* и *Trichoderma*, выделяют небольшое количество этих кислот;

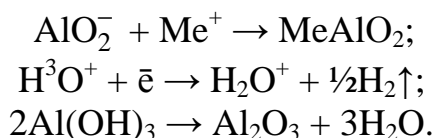
в) грибы *Mucor sp.*, *Alternazia tenuls*, выделяют ничтожно малое количество указанных кислот.

Выделяемые грибами органические кислоты повышают агрессивность среды, стимулируют процессы коррозии металлов и деструкцию полимеров и служат источником углерода для дальнейшего развития грибов.

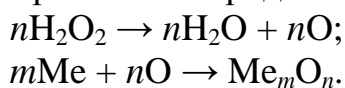
Несовершенные грибы создают щелочную среду и стимулируют коррозию металлов (на примере алюминия) по следующим реакциям:



или



Окисленные ферменты грибов действуют на металл с выделением пероксида водорода, а затем атомарного кислорода по реакциям:



Продукты коррозии стимулируют процесс разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ферменты, выделяемые грибами, – мощный фактор биоповреждений металлоконструкций и машин. К таким ферментам относятся оксиредуктазы: каталаза, пероксидаза, полифенолоксидаза; и эстеразы: фосфатаза, липаза. Продуценты липазы разрушают резины, битумы; продуценты дегидрогеназы, каталазы, пероксидазы – строительные материалы; фосфатазы – фенопласты. Разрушение многих полимерных материалов происходит в результате действия целого комплекса реакций окислительно-восстановительных, этерификации, гидролиза, декарбоксилирования. Алканы, входящие в состав нефтепродуктов, разрушаются в результате термального окисления; алкены разрушаются по реакции гидратации двойной связи с образованием эпокси групп, эталонов и диолов. Стимулирование электрохимической коррозии металлов происходит из-за появления концентрационных элементов на поверхности конструкций в результате накопления продуктов жизнедеятельности грибов, повышающих агрессивность среды. При этом происходит разрушение защитных пассивных пленок на металле и деполяризация катодного или анодного процессов. Изменение ЭДС коррозионных элементов приводит к локализации процесса коррозии. Протеканию локальной коррозии способствует неравномерность распределения колоний грибов, а также образование сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ , сульфидов, ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , гидрат-ионов и других.

Большую опасность микологическая коррозия представляет для радиоэлектронной аппаратуры (РЭА). Радиоэлектронная аппаратура – радиопередатчики, радиоприемники, радиолокаторы, измерительные приборы, приборы управления автоматическими станками, полетом самолетов, движением поездов, медицинская автоматика, телевизоры, компьютеры – стала показателем, характеризующим уровень развития любой страны. Надежность функционирования РЭА – это ключ к безотказной работе сложных функциональных механизмов, обеспечивающих обороноспособность страны. Радиоэлектронная аппаратура представляет собой набор самых разнообразных материалов – пластмасс, резин, металлов, лакокрасочных покрытий, которые являются питательной средой для грибов. Именно грибы, особенно плесневые, наносят наиболее значительный ущерб, поскольку они самые массовые микроорганизмы. Эти грибы, развиваясь, не только снижают механические свойства органических материалов, но и ухудшают их диэлектрические характеристики, образуют токопроводящие перемычки. Мицелий гриба может обусловить снижение поверхностного сопротивления с  $10^{12}$  до  $10^3$  Ом, а такое сопротивление недостаточно для надежной работы аппаратуры. Кроме того, мицелий грибов удерживает влагу, а это создает в аппаратуре повышенную влажность воздуха при достаточно низкой влажности окружающей среды. Повышенная влажность, постоянная изменчивость грибов, миграция катодных и анодных фаз, сочетание аэробных и анаэробных процессов приводят к появлению значительных коррозионных повреждений и создают предпосылки к возникновению отказов в работе РЭА. Особенно опасна микологическая коррозия для электронных носителей информации. Исследования показывают, что значительному обрастанию микрогрибами подвергаются нитролаки и молотковые эмали. Не подвержены обрастанию или обрастают слабо фторопласты и их композиции, полиэтилен высокого давления, герметики. Установлено, что наиболее интенсивно поражаются грибами детали из фенопласта марки СП 2-342-02, гетинакса марок 1-1 и 1-5, текстолита марки ПТ, полиэтилена низкого давления. Основные факторы, снижающие физико-механические и защитные свойства лакокрасочных покрытий (ЛКП), – это влажность воздуха, температура, метаболиты грибов. Наибольшее снижение прочности ЛКП наблюдается в первые 15...30 суток, в период активного роста и жизнедеятельности грибов. Металлы и металлические покрытия также подвержены воздействию микрогрибов. Продукты коррозии обнаружены на поверхности углеродистых и низколегированных сталей, алюминиевых сплавов и латуней, металлопокрытий, а также избирательно – на высоколегированных сталях. Независимо от метода по-

лучения цинковых покрытий на них наблюдается слабый рост микрогрибов в виде прорастаний конидий с образованием коротких ветвящихся гиф. Но если цинковое покрытие получено из цианистого электролита, то биокоррозия его интенсивнее. На хромовых покрытиях наблюдается подобная картина. Потемнение поверхности с образованием легкого налета продуктов коррозии наблюдается на цинковых, кадмиевых, медных и комбинированных «медь – никель – хром» покрытиях.

В стране построено колоссальное количество подземных стальных трубопроводов для подачи газа, нефти, воды. Условием надежной работы их является хорошая изоляция, которую делают из битумных или битумно-полимерных материалов, а в особо ответственных случаях – из липкой полимерной пленки. До недавнего времени агрессивность грунта определялась такими факторами, как влажность грунта, количество солей в грунте. В настоящее время стало ясно, что учета этих факторов недостаточно. Стали частыми случаи, когда коррозия трубопроводов интенсивно протекает в «благонадежных» грунтах. Причина одна – биокоррозия. Установлено, что в засыпанной после укладки труб траншее условия для развития микрогрибов заметно лучше, чем в материнском грунте. Анализ случаев повреждения трубопроводов водоснабжения и идентификации микроорганизмов свидетельствуют о комплексном протекании процессов. Наблюдаются сезонные колебания микрофлоры: зимой доминируют железобактерии, летом – СВБ. В процессах принимают участие микрогрибы *Cl.resinae*, микроводоросли, вступающие в ассоциации с бактериями. Повреждения носят локальный характер, глубина повреждений иногда достигает критических величин и выводит из строя трубопроводы. В теплообменных системах водоснабжения образуются слизевые обрастания за счет развития таких микроорганизмов, как *Candida*, *Torula*, *Aerobacter* и другие. Микрогрибы повреждают даже такие строительные материалы, как ситаллы. Материалы и химические вещества, используемые для биозащиты, воздействуют на микрогрибы. Однако наиболее устойчивые и жизнеспособные из них адаптируются и в процессе адаптации повышается активность грибов, появляется способность ферментного воздействия на материалы.

Активность у микрогрибов к полимерным материалам и ЛКП на 1...2 порядка выше, чем у стандартизированных культур.

Важный фактор развития грибов – их небольшая экспозиция (1...2 суток) при температуре до 20°C, которая стимулирует рост колоний. В табл. 5.3 представлено воздействие грибов на металлы и покрытия.



Т а б л и ц а 5.3

Воздействие грибов на металлы и покрытия

Металл подложки	Покрытие	Интенсивность обрастания, балл	Наличие коррозии
1	2	3	4
Ст 3	Фторсополимер Ф-32	0	—
	ПТФЭ (фторопласт-4)	0	—
	Полиэтилен П-4070	1	+
	Резина НО 68-1	2	+
	Резина МБС	0	—
АД1М	Герметик «Виксинт»	0	—
	ЛКП МЛ-12	3	+
Сталь 10 кп	ЛКП ПФ-223	2	+
	ЛКП КО-813	3	+
	ЛКП ЭП-690	2	+
АМч 6	ЛКП ЭП-140	1	+
	ЛКП ХСЭ-26	2	+
Ст 3	ЛКП ХВ-714	1	+
АМч 3	ЛКП ЭП-525	0	—
АД1М	Нитролак АК20А	3	—
	ЛАК СБ-1	1	—
АЛ 2	Шпатлевка ХВ-00-5	0	—
Ст 3	Грунт ГФ-02	1	—
	Грунт АГ10С	1	—
	ФЛТ-42	2	—
Ст 3	Грунт ГФ-02	1	—
	Грунт АГ10С	1	—
	ФЛТ-42	2	—
Ст 10	Н6, Н12, Н12×3	2	+
Ст 3		2	+
Ст 25		2	+
Ст 3		2	—
Ст 20	Ц9Хр	4	+
	Кд 6	2	+
	Х3	3	+
	Н6Х3	2	—

Продолжение табл. 5.3

1	2	3	4
40×13	Анодирование	4	+
12×18Н10Т		2	+
А 12		3	+
ЭП 853		0	—
ЭП 899		4	—
А Мч 6		5	+
Ал 9		4	+
Д12АМ-1		4	+
Д16Т		2	—
ЛС59-1		3	—
Л63		2	—
Ст08кп	Ц15 (цианистый), хроматографирование (Хр)	1	+
	Ц15 (полиэтиленполиаминовый), Хр	2	+
	Кд12 (цианистый), Хр	0	+
	Кд12 (полиэтиленполиаминовый), Хр	0	—
	К9 (кислый)	0	+
Ст 3	М15 (кислый)	0	+
	М15 (цианистый)	0	+
	М15 (полиэтиленполиаминовый)	0	+
	Хим Н18	0	—
	Х12 (блестящий)	1	—
	Х6Х9	0	—
	М9Н3Х0,5	0	+
Л12	09	0	+
Д16АТ	Анодирование, Хр	0	—
АД1М	Анодирование, Хр	0	—

### 5.3. Защита металлов от биокоррозии

Защита металлов от этого вида коррозии заключается в предотвращении, ограничении и полном уничтожении микроорганизмов. Достигается это следующими действиями:

а) повышением коррозионной стойкости металлов и лакокрасочных покрытий;

б) применением полимерных материалов и ЛКП, включающих биоцидные добавки;

в) обработкой поверхности конструкций и машин смесью, включающей гидрофобизирующие, ингибирующие добавки и биоциды (на поверхности об-

разуется гидрофобная пленка, которая препятствует удержанию воды и ухудшает условия для закрепления микрогрибов). Фунгициды (биоциды), поражают микроорганизмы, но они не должны влиять на защищаемый материал;

г) поддержанием определенных условий эксплуатации: относительная влажность не должна быть более 80%, температура – не более 20°C, воздухообмен и чистый воздух; отсутствие загрязняющих веществ на поверхности защищаемой конструкции; вводом в агрессивные водные среды эффективных добавок бактерицидов; применением катодной и протекторной защиты; применением средств консервации, содержащих ингибиторы коррозии.

Защита металлов от биокоррозии возможна и с помощью покрытий из металлов, которые являются ядами для микроорганизмов (цинк, свинец). Соединения этих металлов, а также оксиды меди и другие являются биоцидами. Коррозия металлов замедляется после очистки поверхности металлических изделий, машин, конструкций от загрязнений всех видов и уменьшением шероховатости поверхности изделий, введением в растворы, предназначенные для нанесения покрытий, биоцидных веществ, таких как борная кислота и ее соли, полиамины, полиимины, оксихинолин и его производные и другие, а также удалением из раствора веществ, которые могут адсорбироваться на поверхности и в порах покрытия и служить питательной средой для микроорганизмов. Такими веществами являются: крахмал, сахара, столярный клей, декстрин, цианиды, аминокислоты и другие. Хорошими биоцидными веществами являются бензотриазол, йодаллилутротропин, полиэтиленимин, некоторые алифатические и ароматические альдегиды. Их рекомендуется вводить в качестве добавок в электролиты для нанесения покрытий.

Эффективную защиту водоохлаждающих систем от биоповреждений обеспечивает комплексный цинк-хромат-фосфатный ингибитор коррозии. В нейтральных водных средах от биоповреждений защищают фосфонаты и борглюконаты. Фосфонаты – фосфорорганические соединения, состоящие из органического радикала и функциональной группы – фосфатаниона. Их рекомендуется использовать с солями цинка. Они стабильно пассивируют металл и ингибируют процесс биокоррозии. Борглюконаты – новый класс ингибиторов биокоррозии. Они не токсичны. Их ингибирующий эффект сравним с эффектом хроматов. В отношении микроорганизмов они проявляют биостатические свойства, поэтому их следует использовать в качестве добавок в замкнутые гидросистемы и в различные электролиты (фосфотирования, цинкования).

Катодная защита – один из эффективных методов замедления роста микроорганизмов. Это объясняется следующим образом: ионы водорода  $H^+$  поступают к катоду в большем количестве, чем могут быть использованы микроорганизмами; на катоде ионы водорода восстанавливаются до молекулярного водорода, который образует защитную пленку; в анодной зоне на поверхности металла образуется избыток гидроксид-ионов, вследствие чего происходит подщелачивание: pH увеличивается до 9...10 и создаются среды, подавляющие развитие бактерий и грибов. Поддержание соответствующих условий

эксплуатации достигается: проветриванием помещений, осушением воздуха окружающей среды, обескислороживанием, поддержанием чистоты в помещениях, применением биоцидных (дезинфицирующих) веществ. Воздух очищают динамическими или статическими способами. Наиболее доступен способ статического осушения с применением твердых адсорбентов-поглотителей влаги, таких как активированный уголь, силикагель, цеолит, феррогель, активированный боксит, которые имеют капиллярно-пористую структуру, нетоксичны, обладают высокой механической прочностью, отсутствием деформации при поглощении паров воды, инертны по отношению к металлам и другим материалам, способностью к многократной регенерации с сохранением первоначальных свойств. Наилучшими адсорбентами-поглотителями являются силикагель и цеолит. Обескислороживание используется для защиты изделий от аэробных микроорганизмов. Для создания бескислородной среды изолированные объемы заполняют инертными или нейтральными газами: азотом, диоксидом углерода  $\text{CO}_2$ , гелием, аргоном, криптоном, ксеноном. Азот  $\text{N}_2$  применяют для консервации различных приборов и аппаратуры, которые помещают в металлические герметичные контейнеры. Срок защиты 10 и более лет. Защита от биоповреждений происходит за счет замедления метаболизма аэробных бактерий и грибов вследствие недостатка кислорода, влаги и загрязнений.

Защиту от атмосферной биокоррозии обеспечивают масла и смазочные материалы, пленки, бумага, ткани, пропитанные дезинфицирующими средствами (биоцидами). На поверхность металлических изделий наносят соответствующие растворы периодическим распылением их в замкнутом пространстве или в условиях с ограниченным обменом воздуха, предварительной пропиткой упаковочных материалов, вкладышей и поглотителей. Смазочные материалы и масла имеют углеводородную природу, поэтому разрушаются микроорганизмами и становятся коррозионно-активными. Для защиты масел и смазочных материалов от биоразрушений применяют механические, физические и химические методы. К механическим относят методы очистки от примесей и загрязнений; к физическим – ультрафиолетовое, тепловое и  $\gamma$ -излучение, обезоживание. Химические методы основаны на введении в масла и смазки биоцидных (дезинфицирующих) веществ, которые дополнительно являются антиокислителями или гидрофобизаторами (дифениламин и полисилоксаны, соответственно). Для повышения биостойкости смазочных масел в них вводят фенилмеркуролеат или дифторэтан, а также их смесь в количестве 0,1...0,2%. В смазочные материалы, загущенные церезином, полиэтиленом и другими углеводородами, вводят гексилрезорцин или 4-капроилрезорцин. Применяют также трибутилоловооксид, 8-оксихинолин и гетероциклические серосодержащие соединения в количестве 0,1...1%.

Четвертичные аммониевые соли – диметиламмонийхлорид и его смесь с оксалатом хрома, а также эфиры фосфиновой и ксантогенатовой кислот, эффективны в жидких маслах в количестве 0,003...0,05%. Из летучих ингибиторов коррозии биоцидными являются изотиоционат, легкие фракции каменно-

угольной смолы, бромтан, диаллиловый эфир хлорной кислоты. Введение в топливо четвертичных аммониевых солей, цинковых солей синтетических жирных кислот, цинковые и ртутные соли уксусной и олеиновой кислот в количестве 0,05...0,1% подавляет рост микроорганизмов на 70...80%. В резервуарах с ракетным топливом водной подушкой рост гриба *Cladosporium resinae* замедляется производными 2-меркаптопиридина,1-оксида в соответствующей концентрации.

Для подавления развития сульфатовосстанавливающих бактерий используют вещества – бактерициды, относящиеся к классам аминов, имидов, четвертичных солей аминов и других органических соединений, содержащих Cl, Br, N, Se. Эти соединения представлены в табл. 5.4.

Т а б л и ц а 5 . 4

Вещества, подавляющие развитие  
сульфатовосстанавливающих бактерий

Вещество	Применение
1	2
Органические соединения, содержащие Cl, Br, N, Se	Используют в концентрации 0,1...0,2 г/см <sup>3</sup> для подавления развития и предотвращения образования биогенного H <sub>2</sub> S
4-метил-5,6-дигидро-2 <i>n</i> -пиран	Обеспечивает высокую степень подавления сульфатовосстанавливающих бактерий (СВВ)
Аммиачный комплекс 2,4,5-трихлорфенолята меди	Используют в концентрации 0,001...1,0% для подавления СВВ
Модифицированный полиалкилпиридин	Используют в количестве 2,5...3,0 мг/дм <sup>3</sup> для подавления роста СВВ
Пропиламиноэтанол	Используют для предотвращения роста СВВ
Смесь соединений: метилэтилкетона, ацетона, этилацетата, муравьиной кислоты, пропионовой кислоты, уксусной кислоты	Используют в концентрации 0,1...0,01% для предотвращения роста СВВ
Глифтор	Используют в концентрации 0,0025% для подавления роста СВВ, обеспечивает 100%-ное подавление
Четвертичные аммониевые соли тиоэфиров 1,4-тиазинов	Используют в промышленных водах и кислых средах для замедления биокоррозии

Продолжение табл. 5.4

1	2
Ацетильные производные нафтеновых кислот	Используют для подавления бактерий. Эффективны при разбавлении 1:100000
Смесь органических соединений: толилтриазола, метасиликата натрия, нитрита натрия, буры, борной кислоты добавляют до pH=7,5...8	Предназначена для защиты металлов и сплавов в водных средах

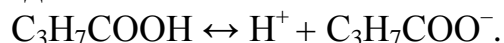
Некоторые представленные в табл. 5.4 бактерициды предотвращают образование биогенного  $H_2S$  на 98...99%. Большой бактерицидной активностью обладают производные дихлормалеиновой кислоты.

Для уничтожения бактерий в ряде случаев возможно применение газообразных антисептиков: метилбромид, озона  $O_3$ , пропиленоксида,  $\beta$ -пропиолактона, формальдегида, этиленоксида. Имеющиеся в материале органические вещества снижают действие озона против бактерий; для эффективного действия глутарового альдегида необходимо, чтобы  $pH > 7$ . Диоксид углерода  $CO_2$  замедляет развитие бактерий при температурах около  $5^{\circ}C$ .

#### 5.4. Микробиологическая коррозия бетона

Это наименее изученный вид коррозии бетона и железобетона, хотя серьезные повреждения бетонных сооружений биохимическими процессами были зарегистрированы во многих странах мира. Английский ученый Смит обнаружил в поверхностном слое водопроводного канала нитрифицирующие бактерии. В образцах, взятых в более глубоких слоях, были обнаружены другие бактерии: *Vibrio denitrificans*, *Micrococcus radiatus*, *Bacterium croceum*. Было установлено, что из трех видов бактерий только *Bacterium croceum* сильно разрушает бетон.

Исследованиями Т.С. Нагибина, Н.В. Нечаевой и Л.И. Рубенчика показано, что сильнее всего разрушают цементный камень и бетон динитрифицирующие бактерии. Эти бактерии способны окислять серные соединения хозяйственно-бытовых сточных вод сначала до сероводорода, а затем до серной кислоты, которая воздействует на бетон. В бетоне по норме должно содержаться 1%  $SO_3$ , в разрушенном же бетоне содержание  $SO_3$  составляет 42,95%. Сильно снижают прочность бетона и анаэробные азотнофиксирующие бактерии. Анаэробные азотнофиксирующие бактерии образуют масляную кислоту, которая разрушает цементный камень. Масляная кислота  $C_3H_7COOH$  слабая, но диссоциирует на ионы водорода и кислотного остатка:



Ионы водорода взаимодействуют с известью, содержащейся в бетоне, и с гидросиликатами кальция и разлагают их, что приводит к уменьшению сцеп-

ления между фазами цементного камня. Уролитические бактерии разлагают мочевины, содержащуюся в сточных водах, на аммиак и  $\text{CO}_2$ . В присутствии извести цементного камня аммиак  $\text{NH}_3$  взаимодействует с сульфатами воды с образованием легкорастворимой соли  $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Активность микроорганизмов, вызывающих коррозию цементного камня и бетона, зависит от условий внешней среды: температуры, pH, Eh, аэрации и солесодержания воды и почвы. Бактерии и микробы могут быть активными как в аэробных, так и в анаэробных условиях. На поверхности коллекторов и труб величина pH за счет действия микроорганизмов может достигать pH=1, что ускоряет разрушение цементного камня и бетона.

Скорость проникновения микроорганизмов в глубь бетона может достигать 6,3...12,7 мм в год.

Методы борьбы с коррозией подобного рода должны заключаться в следующем:

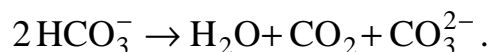
а) предупреждение выделения сероводорода;

б) повышение pH сточных вод до pH=10;

в) окисление сульфатов;

г) выбор материалов и защитных покрытий, стойких в данных условиях, а именно: следует применять глиноземистый цемент, использовать карбонатный заполнитель и полимерные защитные покрытия.

Поверхность бетонных сооружений часто обрастает растениями, которые защищают бетон. Ночью растения выделяют диоксид углерода  $\text{CO}_2$ , а днем за счет фотосинтеза они в большей степени его поглощают, предохраняя тем самым карбонатную пленку на бетоне от растворения. При таком растворении нарушается равновесие между свободным  $\text{CO}_2$  и гидрокарбонатными ионами:



Анион  $\text{CO}_3^-$  взаимодействует с катионами  $\text{Ca}^{2+}$ , образуя карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ , который откладывается на поверхности бетона, образуя дополнительный защитный слой.

## 5.5. Биокоррозия деревянных конструкций

Древесина как строительный материал отличается высокими механическими и теплотехническими свойствами. Ее ценные конструктивные свойства – прочность, малый вес, транспортабельность и индивидуальность изготовления строительных деталей – обуславливают экономическую целесообразность широкого применения древесины для изготовления деревянных конструкций. Однако древесина имеет и значимый недостаток – при определенных условиях подвергается воздействию биологических агентов – дереворазрушающих грибов и насекомых. Биоповреждения являются одной из основных причин уменьшения применения этого уникального природного материала.

Практический опыт человечества подтверждает, что деревянные конструкции, если они правильно эксплуатируются, могут служить неограниченно долго.

Древесина повреждается при неправильном хранении, транспортировке и в постройках. Деревянные части зданий наиболее часто разрушаются под действием домовых грибов и насекомых. Домовой гриб «Кориолус вапорариус» называют «белым огнем» и по эффективности разрушения сравним с пожаром.

Знания об особенностях строения древесины и ее физико-химических свойствах позволяют выяснить условия, при которых могут возникать процессы гниения, а также раскрывают возможности более рационального использования древесины в строительстве.

Древесные породы делятся на следующие категории:

1) Ядровые, в разрезе ствола которых есть выраженное ядро, отличающееся темным цветом и пониженным содержанием воды, а также присутствием ядерных веществ в тканях. К ним относятся: сосна, кедр, дуб, лиственница, вяз, тополь.

2) Заболонные, у которых нет ядра, а вся древесина одинакова по цвету и содержанию влаги. К ним относятся: береза, осина, ольха, клен, граб.

3) Спелодревесные, у которых ядровая древесина не отличается по цвету от заболони, но имеет пониженную влажность и другие свойства ядра. К ним относятся: ель, пихта, бук, липа.

По механическим свойствам ядро мало отличается от заболони, но более стойко к загниванию для большинства древесных пород. По сравнению с заболонью ядро отличается малой проницаемостью для жидкостей, низким водопоглощением, что существенно отражается на результатах пропитки лесоматериалов антисептическими составами. Так, если заболонная древесина хвойных пород подвергается сквозной пропитке облегченными диффузионными методами, то ядро их не пропитывается даже в автоклавных установках. Древесина любого дерева состоит из клеток, разнообразных по своей форме и величине и имеющих клеточную оболочку и полость. Элементарные клетки образуют древесные волокна, располагающиеся, главным образом, вдоль ствола дерева. На 99% древесина состоит из органических веществ, которые в основном являются высокомолекулярными соединениями, и только от 0,2 до 1,2% от ее массы составляют минеральные вещества, образующие при сжигании золу. Основными компонентами древесного вещества являются целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин.

Необходимым условием развития дерева является наличие влаги. Вода в дереве является составной частью живых клеток, а также заполняет полости клеток. Всю воду, содержащуюся в древесине, делят на следующие типы:

- 1) капиллярная, находящаяся в полостях клеток;
- 2) гигроскопическая, находящаяся в стенках древесных волокон;
- 3) химически связанная, входящая в состав молекул вещества древесины.



При высушивании вначале испаряется капиллярная вода, затем гигроскопическая, а химически связанная вода удаляется только при сухой перегонке древесины. После сушки в течение нескольких часов при 100–105°C из древесины испаряется практически вся вода, кроме химически связанной. Масса такой древесины становится постоянной и называется массой абсолютно сухой древесины.

Различают четыре степени влажности древесины:

1) свежесрубленного дерева, которая в ядровой части колеблется от 30 до 50%, а в заболонной доходит до 180%. Хвойные породы содержат влаги больше, чем лиственные;

2) воздушно-сухой древесины, которая в среднем равна 15%. Для достижения такой влажности требуется около года воздушной сушки срубленного леса;

3) комнатно-сухой древесины, равной 8...13%. Такую влажность приобретает древесина, находящаяся в сухом отапливаемом помещении при нормальной влажности воздуха, равной 65%. Эта влажность может колебаться с изменением влажности воздуха;

4) мокрой древесины, долго находившейся в воде, влажность которой максимальна и составляет 200...250%.

Как и все продукты живой природы, древесина при определенных режимах влажности подвержена биологическому разрушению. Среди организмов, повреждающих и разрушающих древесину, ведущее место занимают грибы.

Дерево-разрушающие грибы относятся к классу базидиальных (*Basidiomycetes*) и отчасти к классу сумчатных (*Ascomycetes*) грибов. В благоприятных условиях споры грибов прорастают и образуют гифы, которые состоят из многочисленных клеток. Клетка имеет оболочку, заполнена протоплазмой с одним у первичной грибницы ядром или несколькими ядрами у вторичной грибницы и клеточным соком, содержит также запасные питательные вещества и отбросы жизнедеятельности. Гифы выделяют ферменты, разлагающие органические вещества древесины на более простые соединения, доступные для питания гриба. Благодаря многоклеточному строению грибница имеет относительно большую поверхность, через которую осмотическим путем в нее поступают питательные вещества. Питание гриба обеспечивается глубинной частью грибницы, которая погружена в древесину и пронизывают ее во всех направлениях. Внутренняя грибница состоит из тонкостенных, морфологически похожих друг на друга гифов с большим содержанием цитоплазмы.

Внутренняя грибница различных грибов сходна по внешнему виду и строению. Часть грибницы, разрастающаяся по поверхности древесины – поверхностная или воздушная, состоит из более широких и толстостенных гифов, которые отличаются большим разнообразием и характерны для каждого вида гриба.

Внешний вид грибницы зависит от характера роста и окраски воздушных гифов. Если гифы растут только на поверхности древесины, грибница имеет

плоский, стелющийся вид. Если гифы поднимаются в воздух, над поверхностью древесины, то грибница имеет вид пышных ватообразных скоплений. Со временем грибница уплотняется и меняет внешний вид. Изменения грибницы позволяют грибам сохранить жизнеспособность при неблагоприятных условиях.

Видоизменения грибницы представляют собой пленки, шнуры, ризоморфы и склероции. Пленки – плотные скопления грибницы, образующиеся на поверхности гнилой древесины или в ее щелях и трещинах.

Шнуры – шнурообразные тяжи из нескольких гифов, растущих параллельно или имеющих ветвистое строение. Шнуры образуют многие грибы и встречаются шнуры на поверхности пораженной древесины. Они имеют специфический цвет, толщину и консистенцию, характерные для определенного вида гриба. Шнуры служат для быстрого распространения гриба и помогают ему выживать при неблагоприятных внешних условиях.

Из гифов воздушного мицелия возникают жгутовидные образования – ризоформы или кожистые пленки – сирроции. Они могут развиваться не только на поверхности, но и под корой или в трещинах. Ризоформы имеют вид толстых ветвящихся шнуров темно-коричневого или черного цвета. Иногда воздушный мицелий образует шаровидные скопления – склероции, представляющие собой плотные тела, образованные тесным переплетением гифов, богатых различными питательными веществами и содержащих мало воды. Склероции развиваются на поверхности древесины или у корней. Склероции предохраняют грибы от неблагоприятных внешних условий и, прежде всего, от недостатка влаги. Склероции легко отламываются и в благоприятных условиях прорастают. На определенной стадии развития грибница образует плодовые тела, на поверхности и внутри которых образуются споры, служащие для размножения. Плодовое тело представляет собой плотное переплетение гифов, по цвету, форме и консистенции характерное для определенного вида гриба. Оно обычно развивается в виде пленки или шляпок – наростов. Консистенция плодовых тел со временем меняется. Они становятся более плотными и твердыми. Плодовые тела образуют большое количество спор, которые после созревания выпадают из них и легко переносятся ветром, насекомыми и людьми на большие расстояния. Так, за одни сутки плодовое тело домового гриба образует около 3 млн спор, имеющих микроскопические размеры и ничтожный вес.

Жизнеспособность спор неодинакова. Так, споры видов грибов *Stereum* сохраняют способность к прорастанию только в течение нескольких недель, тогда как споры гриба *Merulius lacrymans* остаются живыми в течение трех лет.

Дереворазрушающие грибы могут размножаться и вегетативным путем, то есть кусочками грибницы, гифами, из которых в благоприятных условиях вырастают грибы. Грибы не имеют хлорофилла, поэтому для своей жизнедеятельности они используют органические вещества, созданные другими орга-

низмами. Чаще всего грибы поселяются на мертвой – срубленной и обработанной древесине, реже – на растущих деревьях.

В зависимости от способа добывания органических веществ для питания грибы делятся на сапрофитов и паразитов. Сапрофиты развиваются на мертвой древесине, паразиты – на растущих деревьях.

Грибы проникают внутрь растущего дерева через повреждения коры, сучьев, корней.

Заражение срубленных деревьев происходит через раны, оставшиеся после удаления сучьев, и торцы. Окоренные бревна и пиломатериал могут поражаться грибами по всей поверхности. Некоторые грибы (сапрофиты) проникают через трещины и щели во внутренние слои древесины и разлагают сердцевину, а затем продвигаются к поверхности древесины. Другие, наоборот, сначала разлагают поверхность древесины, а затем постепенно проникают вовнутрь.

В соответствии с типом повреждения грибы, поражающие древесину, делятся на четыре группы:

- 1) грибы плесени;
- 2) грибы синевы;
- 3) грибы гнили;
- 4) грибы умеренной гнили.

Грибы плесени обычно развиваются на поверхности, и их можно удалить щеткой. Интенсивное поражение неметаллических материалов плесневыми грибами связано с тем, что они мало специализированы по отношению к субстрату и обладают высокой приспособляемостью к изменениям условий среды обитания. Основными элементами питания грибов являются углерод и азот, в меньших количествах: фосфор, железо, кальций и магний. Источником энергии для грибов служит глюкоза. Если глюкоза находится в готовом состоянии, грибы легко используют ее для своего развития. Если органические вещества находятся в нерастворимой форме, в виде древесины, целлюлозы, бумаги, хлопка, грибы выделяют ферменты, переводящие эти материалы в удобную для питания форму.

Способность плесневых грибов поражать широкий круг материалов объясняется наличием у них большого набора ферментов, состав которых может меняться в зависимости от источников питания. Плесневые грибы окрашивают поверхность древесины в грязно-зеленый цвет. Грибы плесени в процессе жизнедеятельности сначала используют для питания наиболее доступные вещества, сосредоточенные в сердцевинных лучах, переходя затем к содержимому клеточных стенок трахеид и используя в основном вторичную клеточную стенку, наиболее богатую целлюлозой. Плесневые грибы, благодаря наличию у них редуктаз, способны к неполному разрушению углеводов в присутствии кислорода воздуха, вследствие этого они являются возбудителями окислительного брожения. Фумаровая, глюконовая, щавелевая, янтарная и другие кислоты, являющиеся промежуточными продуктами этого процесса,

вызывают коррозию органических материалов – разъедание, снижение веса, изменение окраски, снижение прочности.

Грибы синевы чаще всего поражают заболонь и образуют черные или серые пятна. Они проникают на большую глубину и для своего питания используют неструктурные элементы древесины – сахара и крахмалы. Грибы синевы способны разрушать стенки паренхимных клеток сердцевинных лучей и смоляных ходов. Переход грибов синевы к разрушению клеточных стенок трахеид сопровождается изменением характера мицелий и образованием своеобразных деструктурирующих гифов, внедряющихся в клеточную стенку вызывающих ее разрушение.

Грибы синевы и плесени успешно развиваются на древесине, имеющей влажность 50...100% при 20...25°C. При высыхании древесины развитие их замедляется, а при влажности древесины ниже 30% прекращается полностью. На свежераспиленной древесине различают следующие типы грибных поражений:

- 1) плесень;
- 2) заболонные окраски на древесине разных пород;
- 3) побурение только на древесине лиственных пород.

Плесень – это налет на поверхности древесины, образованный в результате скопления окрашенных спор, органов спороношения и мицелия. Мицелий – вегетативное тело гриба, состоящее из гифов. Древесина под таким налетом не изменяет цвета, хотя и пронизана гифами грибов.

Заболонные грибные окраски – это несвойственные цвета древесины, появляющиеся в заболони в результате скопления в клетках окрашенных гифов грибов или выделяемого грибами пигмента. На поверхности древесины с заболонными окрасками при высокой влажности воздуха может развиваться воздушный мицелий и органы спороношения в виде пушистого и порошистого окрашенного налета. Иногда на поверхности такой древесины образуются плодовые тела со спорами внутри. Эти плодовые тела часто похожи на мелкие, округлые темноокрашенные крупинки диаметром от 0,1 до 0,5 мм. При обильном появлении таких плодовых тел поверхность древесины выглядит как бы покрытой черными щетинками или точками. Грибы синевы вызывают не только синевато-серую окраску, но и розовую, коричневую и желтую. По характеру заражения древесины и распространения в ней гифов грибов различают поверхностные и глубокие окраски, а также подслонную и прокладочную синеву.

Окраски, не проникающие в глубь древесины более чем на 2 мм, являются поверхностными. Поверхностные окраски часто имеют вид мелких округлых или слегка вытянутых вдоль волокон пятен диаметром 1–2 см. Эти пятна представляют собой колонии попавших на древесину спор или других репродуктивных частей гриба. Окраски, хорошо заметные на по-

верхности и проникающие в глубь древесины более чем на 2 мм, являются глубокими. Среди них различают сплошные, охватывающие всю заболонь, и пятнистые, охватывающие отдельные участки заболони.

Окраска, встречающаяся только во внутренних слоях древесины, является подслонной синевой. Она возникает тогда, когда грибы прекращают свое развитие в наружных слоях древесины после ее заражения и до появления окраски, но продолжают развиваться внутри древесины.

Прокладочная синева, а иногда плесень, возникают при укладке пиломатериалов на прокладке из необработанного антисептиком сортамента или на сырые и зараженные рейки. Эти поражения ограничиваются местами соприкосновения пиломатериалов с прокладками и в зависимости от условий и вида гриба могут быть глубокими и поверхностными. На основе вышесказанного можно утверждать, что синева – недопустимый порок древесины хвойных пород.

Изменение цвета древесины лиственных пород в результате естественного отмирания живых клеток и параллельно начинающейся деятельности гриба называется побурением, которое характеризуется изменением цвета заболони в сторону буроватых и сероватых тонов. Побурение возникает под влиянием ферментов. Этот процесс можно блокировать нагреванием свежей древесины до 70...100°C или воздействием антисептиков.

Однако грибы плесени и синевы представляют собой первичный комплекс разрушителей древесины, создающих при длительном воздействии благоприятную среду для последующего развития более опасных, быстро и сильно разрушающих древесину грибов гнили – домовых и складских грибов. Наиболее опасными из них являются настоящий (серо-пепельный), белый, пленчатый (коричневый), желто-зеленый (пластинчатый) или шахтный домовые грибы, а в некоторых условиях – столбовой и шпальный чешуйчатый гриб. Столбовой гриб поражает главным образом древесину, находящуюся в открытых сооружениях: мостах, эстакадах, столбах линий связи и шпалах железнодорожных путей. Шпальный гриб встречается совместно со столбовым в открытых сооружениях и на лесоскладах. Особенно сильно этот гриб поражает железнодорожные шпалы и деревянные части морских и речных судов.

Однако наибольшую опасность для древесины представляют грибы, вызывающие гниль. Самым разрушительным из них является гриб *Coniophora puteana*. Процесс гниения древесины заключается в «осахаривании» клетчатки, при котором целлюлоза древесины в присутствии грибного фермента присоединяет молекулы воды и превращается в глюкозу, служащую легко усваиваемым питательным веществом для грибов. Глюкоза с помощью ферментов

гриба окисляется кислородом воздуха и распадается на воду и диоксид углерода. Выделяющуюся при расщеплении сахара энергию гриб использует для развития.

По внешним признакам различают два основных типа гнилей: коррозионную (ситовидную) и деструктивную (трухлявую).

В начальной стадии коррозионные гнили имеют вид бледно-желтых или бледно-коричневых полосок и пятен в заболони. Во второй стадии пятна увеличиваются и на них появляются белые штрихи, идущие вдоль волокон. В конечной стадии в местах белых выцветов появляются углубления, древесина постепенно становится мягкой, легко расщепляется на отдельные волокна, но не крошится, а сохраняет некоторую вязкость. Грибы, вызывающие коррозионную гниль, разрушают, главным образом, лигнин клеточных стенок, почти не затрагивая целлюлозных волокон, что в некоторых случаях приводит к обогащению гнилой древесины целлюлозой. Под влиянием окислительных ферментов, выделяемых лигнинразрушающими грибами, и за счет освобождения целлюлозы древесина на последней стадии разложения обычно светлеет. Гнили коррозионного типа или светлее окружающей их здоровой древесины (белая гниль), или имеют на более темном фоне белые пятна (пестрая гниль). Коррозионную гниль вызывают, в основном, паразитные грибы, развивающиеся на растущих деревьях в лесу – сосновая губка, корневая губка и другие. Иногда она бывает и на срубленной древесине.

При деструктивном гниении древесина в начальной стадии приобретает желтоватый или коричневатый оттенок. Во второй стадии она становится более темной и менее твердой. В конечной стадии гниения древесина имеет темно-коричневый цвет, заметно теряет в весе и объеме, покрывается трещинами вдоль и поперек волокон, в результате чего она кажется сложенной из многочисленных призм или кубиков. Древесина снижает прочность, легко ломается, крошится, растирается пальцами в порошок.

Деструктивную гниль вызывают грибы, разрушающие гемицеллюлозы и целлюлозу, входящие в состав клеточных стенок древесины и обычно не затрагивающие лигнин, как бы освобождающийся в процессе разложения, вследствие чего древесина постепенно темнеет. Деструктивная гниль развивается на срубленной древесине всех пород в тех случаях, когда она длительное время находится в неблагоприятных условиях службы (в зданиях или сооружениях) или хранения. В большинстве случаев гниение начинается с наружной стороны древесины, распространяясь по всему периметру и постепенно проникая внутрь древесины. В некоторых случаях гниль может появляться во внутренних слоях, когда споры грибов попадают в древесину через глубокие наружные трещины.

Третий тип гнили – смешанная гниль, занимающая по внешнему виду промежуточное положение между коррозионной и деструктивной. Деревораз-

рушающие грибы, вызывающие смешанную гниль, разрушают целлюлозу и лигнин клеточных стенок примерно с одинаковой скоростью. Смешанную гниль вызывают многие складские грибы и некоторые грибы, поражающие растущие деревья. Разрушительная активность грибов зависит от внешних условий. В полах первого этажа, на лагах особенно активен настоящий серопепельный домовый гриб; в междуэтажных перекрытиях белый домовый гриб разрушает древесину обычно с той же скоростью, как и настоящий домовый гриб; в чердачных перекрытиях настоящий домовый гриб значительно менее опасен, чем пленчатый или белый домовые грибы. Настоящий домовый гриб, а иногда и пленчатый белый, при благоприятных условиях разрушают древесину перекрытия примерно в течение года.

Столбовой гриб отличается хорошей способностью развиваться в условиях резких перепадов температур и влажности древесины, поэтому при определенных условиях он является наиболее опасным дереворазрушающим грибом. Менее опасными дереворазрушающими грибами являются белый складской, желтый складской, а также шпальный чешуйчатый. Для них характерно более медленное развитие. Большинство из них вызывают очаговое, преимущественно поверхностное разрушение. Складские грибы обычно разрушают древесину не только во время ее хранения, но и после укладки.

Дереворазрушающие грибы развиваются в определенных специфических для каждого гриба условиях. Большое значение для их развития имеют влажность воздуха и древесины, температура окружающей среды, наличие в ней кислорода. Большинство грибов хорошо развиваются только при высокой относительной влажности, равной 80...95%. Грибница дереворазрушающих грибов имеет тонкие клеточные стенки и плохо приспособлена к высыханию. При уменьшении влажности грибница начинает отмирать.

Ферменты, выделяемые грибами, превращают составные части древесины в растворимые в воде соединения, доступные для потребления грибами. Это превращение возможно только при наличии в древесине некоторого количества свободной влаги. В процессе усвоения грибами органических питательных веществ и кислорода образуются  $\text{CO}_2$  и вода, которая увлажняет древесину. Так, например, грибы *Merulius lacrymans* в процессе разложения 1 м<sup>3</sup> древесины со средней плотностью 500 кг/м<sup>3</sup> выделяют 139 дм<sup>3</sup> воды. В процессе разложения древесины лигниноразрушающие грибы не повышают ее влажности, а целлюлозоразрушающие грибы выделяют значительное количество воды. Грибы *Merulius lacrymans* вызывают мокрую гниль древесины. Необходимую энергию грибы получают в процессе аэробного дыхания. Потребность в кислороде у грибов различна. Грибница *Merulius lacrymans* при отсутствии кислорода в течение двух дней отмирает. Однако некоторые грибы могут длительно развиваться при низком содержании кислорода. Недостаток кислорода приостанавливает развитие большинства грибов даже при полном насыщении древесины водой.

Для большинства дереворазрушающих грибов благоприятна влажность выше гигроскопической, при этом объем свободной влаги должен быть не менее 10%. Для домовых грибов наиболее благоприятна влажность древесины, равная 30...60%. Такая влажность чаще всего бывает в недавно срубленной или сплавленной древесине, а также в деревянных частях зданий и столбов, соприкасающихся с грунтом.

Активная жизнедеятельность дереворазрушающих грибов возможна только при положительных температурах. Однако понижение температуры ниже 0°C обычно не приводит к гибели большинства грибов. Особой стойкостью отличаются споры и плодовые тела. Грибница, находящаяся в пораженной древесине, хорошо противостоит действию низких температур и способна в течение длительного времени выдерживать целый ряд неблагоприятных условий. При температуре ниже 2...3°C большинство грибов не растет и не разрушает древесину, при температурах от 3 до 10°C гниение протекает очень медленно.

Для каждого гриба имеется определенная оптимальная температура, при которой наблюдается максимальная скорость его развития. В зависимости от оптимальной температуры роста грибы искусственно делят на следующие группы:

- 1) грибы, развивающиеся при низкой температуре от 20 до 24°C;
- 2) грибы, развивающиеся при средней температуре от 24°C до 32°C;
- 3) грибы, развивающиеся при высокой температуре, выше 32°C.

Дереворазрушающие грибы по-разному приспосабливаются к колебаниям температур. Этим в значительной степени определяется распространенность того или иного их вида, например, домовых грибов в различных частях здания. Так, *Merulius lacrymans* не поражает древесину на открытых складах, в неотапливаемых помещениях. Он встречается в полах первого этажа. Гриб *Poria vaporario* – в междуэтажных, а гриб *Cniophora cerebella* – в чердачных перекрытиях. Колебания температур в природных условиях оказывают стимулирующее действие на развитие грибов, особенно на их плодоношение.

На жизнедеятельность дереворазрушающих грибов оказывает влияние величина рН субстрата, то есть степень кислотности древесины, которой они питаются. Грибы способны в определенных пределах регулировать рН питательной среды. Лигниноразрушающие грибы регулируют рН древесины до значений, соответствующих кислотности живого растущего дерева и обычно подкисляют среду меньше, чем целлюлозоразрушающие. Однако целлюлозоразрушающие грибы выделяют много органических кислот, особенно щавелевой.

На рост и активность дереворазрушающих грибов оказывает влияние концентрация азота в древесине. Установлено, что гифы грибов проникают в древесину и разрастаются в ней по сердцевинным лучам, в которых сосредоточена основная масса азотных соединений древесины.

В табл. 5.5 представлены данные по стойкости древесины к гниению.



Т а б л и ц а 5.5

## Классификация древесины по стойкости к гниению

Тип	Порода	
	Заболонь	Ядро, спелая древесина, ложное ядро
Стойкие	Сосна	Лиственница, дуб, ясень, сосна
Среднестойкие	Пихта, ель, лиственница	Пихта, ель, бук
Малостойкие	Бук, граб, дуб, клен, береза	Вяз
Нестойкие	Ольха, осина, липа	Береза, ольха, осина

### 5.6. Методы защиты деревянных конструкций от биокоррозии

Основным способом повышения биологической стойкости деревянных изделий и конструкций является их обработка антисептическими веществами. Антисептики прекращают жизнедеятельность дереворазрушающих грибов или предупреждают заражение ими. Такие вещества должны быть:

- 1) безвредными для человека и животных;
- 2) токсичными к дереворазрушающим грибам;
- 3) нелетучими и невымываемыми из пропитанной древесины;
- 4) проникать в древесину на достаточную глубину и допускать последующую ее обработку;
- 5) не вызывать коррозию металлов и не снижать их механические свойства.

Антисептики делятся на водорастворимые и органорастворимые.

В строительстве для защиты древесины широко используют фторид натрия  $\text{NaF}$  и кремнефторид аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Для пропитки древесины, работающей в открытых сооружениях (шпалы, столбы, мостовые и переводные бруссы), используют каменноугольные или сланцевые масла. Древесина, пропитанная этими маслами, не поглощает воду, не набухает, не проводит электричество и не вызывает коррозии металлов.

По характеру действия на грибную клетку антисептики условно делятся на две группы:

- 1) внутриклеточные яды, блокирующие определенные ферменты или их группы;
- 2) вещества, блокирующие обязательные для дереворазрушающих грибов экзоцеллюлярные процессы.

К первой группе относятся водорастворимые или ограниченно растворимые в воде антисептики. Вещества этой группы могут резко изменять окисли-

тельно-восстановительный потенциал и концентрацию ионов водорода  $H^+$  в клетке.

Ко второй группе относятся труднорастворимые в воде вещества, вводимые в древесину в летучих органических или маслянистых растворителях. Эти антисептики блокируют ферменты типа гидролаз. Кроме того, они могут оказывать действие на ферменты, катализирующие внеклеточные окислительные процессы, предшествующие гидролизу углеводных компонентов клеточной стенки древесины. К последней группе относятся ранее широко использовавшиеся дистилляты каменноугольной смолы – креозоты различного состава, нефтяные масла. Их применяют при контакте древесины с землей, для обработки опор линий электропередач и связи, шпал, деталей мостов. Эти же антисептики используют и для обработки древесины, используемой в береговых сооружениях. По экологическим соображениям использование этих антисептиков ограничено. В настоящее время наибольшее распространение в качестве антисептика получил пентахлорфенол (ПХФ) и его производные. Это соединение применяют в виде 4...9%-ных растворов в нефтепродуктах и других органических растворителях. Препараты на основе ПХФ отличаются высокой эффективностью и придают древесине водоотталкивающие свойства. Однако ПХФ и его производные обладают высокой токсичностью по отношению к животным и человеку, поэтому ими запрещено обрабатывать внутренние помещения.

Ранее также широкое применение имели нафтенаты тяжелых металлов, фторид натрия и кремнефтористый аммоний. Эти антисептики обеспечивали достаточно надежную защиту древесины. Так, фторид натрия при расходе 2...4 кг/м<sup>3</sup> обеспечивал защиту на 25...40 лет, а кремнефтористый аммоний – на 40...50 лет при расходе 3...4 кг/м<sup>3</sup>. В настоящее время применение нафтенатов тяжелых металлов прекращено по экологическим соображениям, а фторида натрия – вследствие его химической активности к распространенным строительным материалам.

Получили распространение также борсодержащие антисептики, например, антисептик ББ-32 на основе борной кислоты и буры. Этот антисептик хорошо растворяется в воде, обладает высокой диффузионной способностью. Препараты на основе борной кислоты безопасны для людей и животных, поэтому его применение целесообразно для защиты элементов конструкций, соприкасающихся с пищевыми продуктами и сельхозпродукцией. Однако такие антисептики легко вымываются из древесины.

## 6. СТАРЕНИЕ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

### 6.1. Факторы свойств и факторы состояния полимеров

Под старением следует понимать изменения состава, структуры и свойств полимерного материала, которые протекают под действием физических и химических процессов, инициируемых эксплуатационными факторами окружающей среды. Степень старения материала оценивают по величине относительного снижения выбранного свойства (показателя качества).

Основными свойствами полимеров являются:

- а) прочность, твердость, внутренние напряжения и их концентрация на отдельных участках, износостойкость, хрупкость, пластичность;
- б) светостойкость, стойкость к жестким облучениям ( $\gamma$ -излучению и УФ-лучам), светопоглощение, цветостойкость;
- в) влагостойкость и стойкость к другим растворителям, бензостойкость, гидрофобность, кислото- и щелочестойкость;
- г) тепло-, термо- и морозостойкость;
- д) плотность, проницаемость для определенных веществ;
- е) химическая стойкость: стойкость к кислотам, щелочам, окислителям, восстановителям, озону;
- ж) биостойкость: биоцидность, биоповреждаемость, обрастаемость;
- з) коррозионная активность к металлам: при контакте, через воздух, при длительном воздействии;
- и) электротехнические свойства: электропроводность, электросопротивление;
- к) свойства поверхности раздела: адсорбционная способность, шероховатость, гидрофильность, адгезия.

Внешние эксплуатационные факторы делятся на следующие виды:

- а) солнечный свет и ультрафиолетовое облучение;
- б) радиоактивное облучение:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -лучи;
- в) влага: вода нейтральная или ионизированная и характер ее действия;
- г) воздух и его компоненты: кислород и озон;
- д) температура: повышенная, пониженная и ее перепады;
- е) микроорганизмы: бактерии, грибы, актиномицеты;
- ж) силовые нагрузки: механические (постоянные или переменные), растяжения, сжатия, давление, истирание и т.д.;
- з) активность среды: pH, диффузионная подвижность молекул; постоянный или переменный контакт; наличие ингибиторов, окислительная или восстановительная среда.

Различают также факторы состояния полимеров:

- а) химический состав: полимер, сополимер и природа добавок;
- б) химическое строение: алифатические цепи, природа и количество функциональных групп, наличие ароматических радикалов;

в) структура: взаимное расположение молекул, разветвление цепей, конформация, а также наличие сшивок;

г) молекулярная масса: наличие мономеров или полимеров с низкой молекулярной массой; образование надмолекулярных структур: глобул, сферолитов;

д) фазовое состояние: кристаллическое, аморфное: стеклообразное, высокоэластичное, вязкотекучее; гомогенное или гетерогенное;

е) межмолекулярное взаимодействие: водородная связь, дисперсионное, ориентационное, индукционное;

ж) фазовый состав: одна фаза или наличие второй жидкой, твердой, газообразной фазы;

з) деформация: упругая, высокоэластичная, вязкотекучая;

и) реология: переход неравновесного состояния в равновесное; гибкость полимерных цепей и внутреннее вращение молекул.

Старение полимеров – сложный процесс, состоящий из нескольких стадий, которые в зависимости от условий эксплуатации и действующих факторов среды могут оказывать решающее влияние на прочностные и другие характеристики полимерных материалов.

Основной процесс старения – деструкция, протекающая с разрывом химических связей в основной цепи макромолекул и приводящая к уменьшению молекулярной массы. Деструкция приводит к деполимеризации цепей и последовательному отщеплению молекул мономеров от концов макромолекул. При этом также расширяется спектр молекулярно-массового распределения.

Процесс деструкции делится на две группы: беспорядочную и цепную.

Беспорядочная деструкция под действием факторов среды и вследствие концентрации энергии на определенном виде молекулярной связи в полимере протекает по случайному закону единичными актами разрыва макромолекул, осколки которых существуют как устойчивые молекулы. Химическая деструкция – это гидролиз, ацидолиз, аминолиз гетерогенных полимеров, протекает по этому механизму. Глубина деструкции зависит от количества низкомолекулярных реагентов и времени воздействия.

При понижении температуры, удалении реагента деструкция останавливается, причем на любой стадии; она может быть доведена до предела, то есть до образования устойчивых молекул. При температурной и кислотной деструкции клетчатки, целлюлозы, крахмала конечными продуктами являются моносахариды.

Деструкция полиамидов под действием щелочей и полимеров с двойными связями  $C=C$  под воздействием озона  $O_3$  протекает аналогично.

Цепная деструкция под влиянием факторов среды включает несколько актов распада цепей. Она может проходить по радикальному и ионному механизмам. Стимулируют цепную деструкцию тепло, свет, излучение высоких энергий. Полиметилметакрилат при нагреве подвергается цепной деструкции.

Влияние таких природных факторов, как свет, воздух, содержащий кислород  $O_2$ , влага, температура и ее колебания вызывает наибольший объем процессов атмосферного старения. Значительный вклад в эффект повреждаемости вносит фактор света.

По характеру протекания процесса различают три типа старения:

- 1) равномерное, протекающее с одинаковой скоростью во всем объеме полимерного материала;
- 2) неравномерное, протекающее с различной скоростью в различных участках материала;
- 3) избирательное, характерное для многокомпонентных полимерных материалов, в которых изменения компонентов происходят с различными скоростями.

Процессу деструкции предшествуют другие процессы, протекающие в полимерах:

структурирование – процесс образования новых связей между макромолекулами и свободными радикалами, что сопровождается изменением структуры и молекулярной массы полимеров;

сшивание – образование поперечных химических связей между макромолекулами; изменение надмолекулярной структуры – перестройка физической структуры, характеризующаяся различными видами взаимного упорядочения макромолекул;

кристаллизация – фазовый переход I рода, приводящий к пространственному упорядочению макромолекул в полимере.

полимерное превращение – фазовый переход I рода одной кристаллической модификации макромолекул полимера в другую;

аморфизация – фазовый переход I рода, приводящий к пространственному разупорядочению макромолекул в полимерном материале.

Все перечисленные процессы можно рассматривать как явление релаксации в полимерах, то есть как изменение физического состояния объектов старения во времени, обусловленное установлением термодинамического равновесия.

Старению полимеров способствуют процессы сорбции – поглощение вещества полимером и десорбции – удаление вещества из структуры полимера. Сорбция может быть поверхностной – адсорбцией и объемной – абсорбцией.

При старении полимеров протекает процесс пластификации – повышение пластичности или эластичности полимеров при образовании или миграции веществ – пластификаторов в результате старения.

Стеклование – переход полимера из высокоэластичного или вязкотекучего состояния в стеклообразное.

Пластификация и стеклование связаны с изменением структуры полимеров. Пластификация может сопровождаться набуханием полимера.

Под действием внешних или внутренних напряжений в полимерном материале происходит ориентация, то есть перестройка структурных элементов, приводящая к преимущественному расположению осей макромолекул в направлении действующих сил. Многократные циклические нагрузки приводят к усталости полимера.

Увеличение деформации во времени под действием постоянного напряжения приводит к ползучести полимерного материала. При недостаточной пластичности или упругости происходит нарушение сплошности полимера в массе или на поверхности, и в обоих случаях образуются трещины. Процесс разрушения объекта старения завершается потерей целостности под действием механического напряжения.

Продолжительность эксплуатации объекта от момента нагружения до его разрушения под действием термофлуктуационного распада, активированного механическим напряжением, называется механической долговечностью.

Деструкция приводит к резкому снижению прочности полимерных материалов и появлению текучести при низких температурах. Старение полимеров обуславливается переходом гомогенной исходной молекулярной структуры в гетерогенную, когда наряду с молекулярными цепями происходит укрепление макромолекул за счет глубокого сшивания молекулярных цепей. Это приводит к появлению хрупкости, жесткости, растрескиванию полимерных материалов и покрытий. Старение полимеров приводит к снижению механических свойств полимерных материалов и работоспособности деталей машин, ведет к необратимым эффектам повреждения конструкций, вызывающим отказы. Проблема старения усложняется различностью химической природой полимеров, что обуславливает не идентичность механизмов процессов деструкции и структурирования молекулярных цепей. Незначительное изменение в структуре, появление новой функциональной группы или ингредиента резко изменяет стабильность полимера. Изменение таких факторов среды, как температура, влажность, загрязнение поверхности, также вызывают колебания стабильности полимеров. Если набор и сочетание факторов определяют механизм процесса, то от их количественных выражений зависит кинетика или интенсивность процесса.

## **6.2. Методы и средства защиты от старения**

Методы защиты полимеров от старения делятся на два вида:

- 1) методы активной защиты;
- 2) методы пассивной защиты.

Первые направлены на ослабление воздействующих факторов, вторые – на повышение стабильности полимерного материала. Комбинированные методы защиты совмещают вышеуказанные подходы.

Для повышения стойкости полимера к старению в него вводят специальные вещества – стабилизаторы, которые замедляют только определенный вид старения:

1) термостабилизаторы – повышают стойкость полимера к термическому старению;

2) акцепторы свободных радикалов – вещества, образующие с радикалами стабильные продукты, комплексы или малоактивные радикалы;

3) акцепторы продуктов – соединения, дезактивирующие каталитически активные продукты старения;

4) вещества, повышающие светостойкость полимеров, называются светостабилизаторами;

5) антиоксиданты – вещества, повышающие стойкость полимерных материалов к окислительному старению;

6) стабилизаторы, повышающие стойкость к озонному старению, – антиозонанты;

7) антипирены – вещества, понижающие горючесть объекта старения;

8) вещества, повышающие стойкость полимеров к радиационному излучению, – антирады;

9) противоутомители – вещества – стабилизаторы процесса старения при механическом воздействии на полимерный материал.

Ингибиторы коррозии, биоциды также обладают свойствами стабилизаторов старения. При введении в полимер нескольких из перечисленных веществ возможны три варианта их действия: независимое, суммарное (синергизм) и антагонизм. Третий вариант ослабляет эффект действия каждого из введенных веществ. Ингибиторы коррозии и биоциды вводятся в полимерную смесь на стадии производства деталей конструкций и наносятся на их поверхность при эксплуатации. Это активный метод защиты, а в сочетании с перечисленными выше обеспечивает комплексную защиту.

Стабилизацию полимеров осуществляют на стадии производства и применяют чаще других методов. Добавки, вводимые в полимеры, снижают эффект действия основных факторов среды или тормозят развитие одной из основных реакций в механизме старения полимеров. Например, добавки, повышающие устойчивость полимера против действия ультрафиолетовых лучей, поглощают их в большей степени и при этом не разрушаются. Эти же добавки могут взаимодействовать с радикалами, образовавшимися под действием ультрафиолетовых лучей, и прекращать цепную реакцию в начале ее развития.

Первые добавки называются «экранирующими агентами», вторые – «дезактиваторами возбужденного состояния».

Первые добавки должны обладать строением электронной оболочки, которому отвечает максимум спектра пропускания в той же области, что и спектр пропускания полимера, во втором – электронным строением, которому отвечает максимум спектра поглощения, приходящегося на ту же область, что и максимум спектра люминесценции полимера. Хорошими ингибиторами ста-

рения являются газовая сажа, оксид железа (до 1%) и фталоцианин (до 0,1%). Такие ингибиторы старения, как никелевые комплексные соединения, например, тетраметилбутилфенолята никеля, действуют как дезактиваторы возбужденного состояния. Такие соединения одновременно поглощают солнечные лучи. Разработаны антиоксиданты – стабилизаторы окислительного старения. Они также делятся на две группы: вещества, обрывающие цепь окислительных реакций, и вещества, предотвращающие разложение гидроперекисей по радикальному механизму. Первые реагируют со свободными радикалами в период их образования, вторые – разрушают гидроперекиси до неактивных продуктов. К первой группе относятся антиоксиданты аминного и фенольного типа, в молекулах которых содержится подвижный атом. Защитное действие этих антиоксидантов характеризуется величиной индукционного периода при данной температуре. Индукционный период зависит от количества вводимого антиоксиданта. Существует предельная концентрация в полимере, ниже которой защитное действие его не проявляется. Существует и оптимальная концентрация антиоксиданта, при которой стабилизирующий эффект наибольший.

Антиоксиданты превентивного действия – сульфиды, меркаптаны, тиофосфаты, соли диалкилдитиокарбоминовых кислот – относятся ко второй группе. Эти антиоксиданты не оказывают влияния на величину индукционного периода, но значительно тормозят кинетику процесса присоединения кислорода к полимерным цепям.

Целесообразно вводить в полимеры антиоксиданты обеих групп, и при этом может возникнуть эффект синергизма. Ингибиторы аминного и сульфидного типов при раздельном применении имеют невысокую величину индукционного периода. При применении их в смеси с постоянной общей концентрацией наблюдается увеличение индукционного периода с максимумом при близких молярных концентрациях этих веществ. Таким действием обладает смесь дилаурилтиодипропионата и ионола при стабилизации пропилена или фосфаты и фенол при стабилизации ненасыщенных полимеров.

К перспективным ингибиторам старения относятся вещества, которые предотвращают процессы деструкции и сшивания в начальный период, а также обладают свойствами ингибиторов коррозии и биоповреждений.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Акимов Г.В. Основы учения о коррозии и защите металлов. – М.: Металлургиздат, 1946. – 356 с.
2. Алексеев С.Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне. – М.: Госстройиздат, 1962. – 215 с.
3. Томатов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: АН СССР, 1960. – 590 с.
4. Розенфельд И.Л. Атмосферная коррозия металлов. – М.: АН СССР, 1960. – 277 с.
5. Москвин В.М. Коррозия бетона. – М.: Госстройиздат, 1952. – 337 с.
6. Мощанский Н.А. Плотность и стойкость бетона. – М.: Госстройиздат, 1951. – 175 с.
7. Справочник «Защита от коррозии, старения, биоповреждений машин, оборудования и сооружений» / Под ред. А.А.Герасименко. – Т.1. – М.: Машиностроение, 1987. – 688 с.
8. Москвин В.М., Иванов Ф.М., Алексеев С.Н., Гузеев Е.А. Коррозия бетона и железобетона, методы из защиты. – М.: Стойиздат, 1980. – 187 с.
9. Бланчник Р., Занова В., Микробиологическая коррозия. – М.: Химия, 1965. – 256 с.
10. Биостойкость строительных материалов и конструкций. – М.: Госстрой СССР, 1983. – 225 с.
11. Кондратьев С.Ф. Защита древесины. – Киев: Наукова Думка, 1976. – 198 с.
12. Микроорганизмы и низшие растения – разрушители материалов и изделий / Под ред. М.В. Горленко. – М.: Изд-во «Наука», 1979. – 264 с.
13. Химические средства предохранения неметаллических материалов от разрушения микроорганизмами /Под ред. Н.Н. Мельникова. – М.: Лаб. научно-техн. инф., 1959. – 185 с.
14. Тейлор Х. Химия цемента. – М.: Изд-во «Мир», 1996. – 560 с.
15. Smith G. Bacteria and disintegration of cement. The Proceedings of the Leinnen Sosity of Neu Wall, XXVI (1901).
16. Рубенчик Л.И. Микроорганизмы как фактор коррозии бетона и металлов. – Киев: АН УССР, 1950. – 227 с.
17. Нагибина Т.С. Влияние канальных газов на разрушение Люберецкого кирпичного канала// Сб. «Очистка сточных вод». – М.: Академия коммунального хозяйства, 1934. – 270 с.
18. Нечаева Н.В. Роль микроорганизмов в растворении цемента и бетона// Микробиология. – Т.VII. – Вып. 6. – 1938. – 168 с.
19. Пауэрс Т. Физические свойства цементного теста и камня// 4-й Международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1961. – С.165.

20. Стольников В.В. Исследования по гидротехническому бетону. – М.: Госэнергоиздат, 1962. – 166 с.
21. Ступаченко П.П., Структурная пористость и ее связь со свойствами цементных, силикатных и гипсовых материалов// Труды Дальневосточного политехнического института. – Т. 63. – Вып. 1. – 1964. – 197 с.
22. Торвальдсон Т. Солестойкость растворов и бетонов// 3-й Международный конгресс по химии цемента. – М.: Госстройиздат, 1958. – 267 с.
23. Шестоперов С.В. Долговечность бетона. – М.: Автотрансиздат, 1966. – 500 с.
24. Вернигорова В.Н. Физико-химические основы образования модифицированных гидросиликатов кальция в композиционных материалах на основе системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . – Пенза: ЦНТИ, 2001. – 394 с.
25. Черненко Д.М. Исследование некоторых вопросов сцепления металла с бетоном. – Л.: Знание, 1957. – 65 с.
26. Журавлев В.Ф. Штейерт Н.П. Сцепление цементного камня с различными материалами // Цемент. – 1952. – №1. – С. 5.

## КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

### ВЕРНИГОРОВА

**Вера Никифоровна**

Родилась 12 июля 1934 г.



Доктор химических наук, профессор кафедры «Строительные материалы» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства.

Направление научной деятельности: физико-химические основы строительного материаловедения. Основные разделы направления – исследование процессов взаимодействия минералов портландцемента с водой, в том числе методами математического моделирования; исследование наноструктуры гидросиликатов кальция в бетонах и ее влияние на их долговечность; развитие теории открытых неоднородных динамических силикатных систем, структурообразования, протекающего в них и эволюции этих систем.

Автор более 135 научных и учебно-методических работ, в том числе 1 патента РФ, 3 монографий и 7 учебно-методических работ.



## **КОРОЛЕВ**

**Евгений Валерьевич**

Родился 24 февраля 1975 г.

Доктор технических наук, профессор кафедры «Строительные материалы», советник РААСН, декан технологического факультета Пензенского государственного университета архитектуры и строительства.

Направление научной деятельности: разработка рецептуры и технологии изготовления композиционных материалов специального назначения, в том числе с применением технологии наномодифици-

рования строительных материалов, а также методов прогнозирования и исследования их структуры и свойств.

За вклад в развитие науки удостоен премии губернатора Пензенской области. За разработку неавтоклавно-пенобетона награжден золотой медалью ВВЦ, а за разработку сверхтяжелого бетона для защиты от радиации – дипломом и Малой медалью Российской академии архитектуры и строительных наук, серебряной и бронзовыми медалями ВВЦ.

Является победителем конкурса грантов Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых.

Автор более 250 научных и учебно-методических работ, в том числе 26 патентов РФ и 18 монографий. Из них: «Серные композиционные материалы для защиты от радиации», 2001 г., «Строительные растворы для защиты от радиации», 2002 г., «Строительные материалы на основе серы», 2003 г., «Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы», 2004 г., «Сверхтяжелые бетоны для защиты от радиации», 2005 г., «Строительные растворы и бетоны для защиты от радиации», 2005 г., «Системный подход к разработке и управлению качеством строительных материалов», 2006 г., «Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы», 2006 г.

Подготовил четырех кандидатов технических наук.



## **ЕРЕМКИН**

**Александр Иванович**

Родился 18 января 1944 г.

Доктор технических наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования РФ, академик МАНЭБ, академик академии информатизации и образования, советник РААСН, член Петровской академии наук и искусств, член Высшего экономического совета при правительстве Пензенской области, почетный профессор Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, председатель диссертационного Совета

Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. Заведующий кафедрой теплоснабжения и вентиляции, ректор Пензенского государственного университета архитектуры и строительства.

Направление научной деятельности – разработка систем технологического кондиционирования воздуха для промышленных предприятий на основе вытесняющей вентиляции; создание эффективных строительных материалов, стойких в особо агрессивных средах.

Автор более 300 опубликованных научных работ, в том числе 7 монографий, 30 авторских свидетельств на изобретения и патентов.

За вклад в развитие высшего образования и науки награжден орденом Почета, орденом Дружбы, медалью К.Д. Ушинского, медалью «Ветеран труда», почетными грамотами и благодарственными письмами Министерства образования и науки РФ, губернатора Пензенской области, главного федерального инспектора по Пензенской области, председателя Законодательного собрания Пензенской области и другие.

Под его руководством осуществляется подготовка кандидатов наук и магистров по направлению «Строительство».



## **СОКОЛОВА Юлия Андреевна**

Родилась 1 июля 1939 года

Доктор технических наук, профессор, академик РААСН, заведующая кафедрой управления проектами в строительной промышленности Государственной академии профессиональной переподготовки и повышения квалификации руководящих работников и специалистов инвестиционной сферы, ректор Московского института экономики и предпринимательства.

Направление научной деятельности – строительное материаловедение.

Автор более 400 опубликованных научных работ, 16 монографий, 28 авторских свидетельств на изобретения и патентов по проблеме создания и исследования композиционных материалов с применением полимеров. Среди них: «Эксплуатационная стойкость защитно-декоративных покрытий наружных стен зданий», 1999 г.; «Композиционные материалы на основе модифицированных полимеров», 2000 г.; «Химическое сопротивление материалов», 2001 г.; «Структура, деформативность, прочность и критерии разрушения цементных композиций», 2001 г.; «Математические методы в строительном материаловедении», 2001 г.; «Современные химические методы исследования строительных материалов», 2003 г.; «Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы», 2004 г.; «Качественный и количественный анализ высокомолекулярных соединений строительного назначения», 2004 г.; «Химия загрязняющих веществ и экология», 2005 г.; «Полимерные композиционные материалы для защиты от радиации», 2006 г., «Системный подход к разработке и управлению качеством строительных материалов», 2006 г., «Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы», 2006 г.

Под ее руководством подготовлено 2 доктора и 26 кандидатов наук.

*Научное издание*

**Вернигорова Вера Никифоровна,  
Королев Евгений Валерьевич,  
Еремкин Александр Иванович,  
Соколова Юлия Андреевна**

**КОРРОЗИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Монография*

Редактор *В.М. Хлебушкин*

Подписано в печать 28.06.2007  
Формат 60х90/16. Усл. печ. л. 11,0.  
Тираж 1 000 экз. Заказ № 811

Издательство «Палеотип»  
Лицензия ИД №05916 от 28 сентября 2001 г.  
125167, Москва, Ленинградский пр., д. 54а, оф. 43  
E-mail: paleotyp@mail.ru

Отпечатано в Производственно-издательском комбинате ВИНТИ,  
140010, г. Люберцы Московской обл., Октябрьский пр-т, 403  
Тел.: 554-21-86

